Acad. dr. ing.
ELENA CEAUȘESCU

CERCETĂRI ÎN CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA POLIMERILOR

EDITURA ACADEMIEI REPUBLICII SOCIALISTE ROMÂNIA

Acad. dr. ing.
ELENA CEAUȘESCU

CERCETĂRI ÎN CHIMIA ȘI TEHNOLOGIA POLIMERILOR

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Volumul de față reunește studii efectuate între anii 1981 și 1983, consacrate unor probleme de mare actualitate în domeniul chimiei și tehnologiei polimerilor. Unele dintre lucrări se înscriu pe linii de cercetare abordate anterior și prezentate în volumele „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari" apărut în anul 1974 și „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari" apărut în anul 1981, iar alte lucrări abordează direcții noi de cercetare, menite să contribuie la soluționarea sarcinilor deosebite cu care se confruntă, în perioada actuală, știința polimerilor.

Primul capitol intitulat „Polimeri sintetizați în soluție cu catalizatori complecși" conține lucrări consacrate polimerizării cu deschidere de ciclu a ciclopentenei, cale pe care se obține trans-*polipentenamerul, un elastomer nou cu perspective deosebite, precum și unor aspecte ale sintezei rășinilor de hidrocarburi. Lucrările se referă la polimerizarea de monomeri care se găsesc în fracția* C_5 *din benzina de piroliză, materie primă din care se obține și izoprenul, în scopul valorificării superioare a acesteia. Cercetările privind cauciucul polibutadienic tratează aspecte care să conducă la perfecționarea tehnologiei elaborate și aplicate industrial, precum și a calității produsului.*

Capitolul II intitulat „Polimeri sintetizați în soluție cu catalizatori pe bază de litiu" cuprinde în special lucrări consacrate unor investigații de natură fundamentală privind anumite aspecte ale polimerizării prin mecanism anionic, care adîncesc preocupări mai vechi în acest domeniu materializate în tehnologii pentru sinteza unor homo- și bloc-copolimeri, dintre care un loc central îl ocupă bloc-copolimerii butadien-stirenici elastomeri termoplastici. Sînt tratate de asemenea probleme ale sintezei unor bloc-copolimeri cu anumite structuri care conferă produselor rezultate importante proprietăți în utilizare.

Polimerilor obținuți prin policondensare le este consacrat capitolul III „Polimeri sintetizați prin policondensare" și conține lucrări axate pe diferite aspecte referitoare la sinteza poliesterilor pentru poliuretani și la proprietățile spumelor poliure-

Scanned with OKEN Scanner

tanice obținute din acești intermediari polimeri. Sînt prezentate o serie de studii teoretice și aplicative pentru modelarea proprietăților poliesterilor și implicit ale poliuretanilor, cum ar fi natura chimică a componenților, condițiile de sinteză și de prelucrare ulterioară a poliesterilor.

Modificarea polimerilor este o preocupare mai veche, dezvoltată în acest volum într-un grup de lucrări cuprinse în capitolul IV, „Polimeri modificați". Astfel, pentru îmbunătățirea unor caracteristici tehnologice ale poliizoprenului sintetic a fost ales procedeul modificării chimice cu para-*nitrozodifenilamină. Cercetările efectuate au evidențiat caracterul complex al influenței acestui modificator asupra caracteristicilor polimerului, ale amestecurilor sale în stare crudă și vulcanizată. Importanța acestor studii rezultă și din aspectul practic al problemei deoarece poliizoprenul modificat este un elastomer cu o rezistență în stare crudă superioară polimerului de bază, proprietate care în final conduce la posibilitatea de reducere a proporției de cauciuc natural în confecționarea anumitor tipuri de anvelope.*

Capitolul V intitulat „Relații între structură și proprietăți" continuă studiile privind stabilirea unor corelații între structura și proprietățile polimerilor. Un număr de lucrări din acest capitol este consacrat studiului proprietăților bloc-copolimerilor butadien-stirenici elastomeri termoplastici, cu rețele elastice diluate, conducînd la realizarea unor sisteme cu proprietăți superioare. O importanță specială o are studiul bloc-copolimerilor cu rețele elastice diluate prin introducerea unor diluanți polimeri, cum ar fi dibloc-copolimerii, eventual în combinație cu uleiuri minerale, cauciucul regenerat sau bitumurile.

Se prezintă de asemenea rezultatele unor studii privind capacitatea de extindere a terpolimerilor etilenă-propilenă-dienă, în care s-a urmărit simultan efectul cantității de ulei și de negru de fum asupra proprietăților fizico-mecanice. Studiul a evidențiat înalta capacitate de extindere a acestor elastomeri, care pot prezenta caracteristici valoroase de elasticitate și rezistență chiar la proporții foarte mari de ulei și de negru de fum.

Cauciucurile dienice, poliizopren și polibutadienă, produse la scară industrială în țara noastră, în instalații de mare tonaj, sînt susceptibile la factorii de degradare, cu pierderea în timp a proprietăților elastomere. În acest context au fost întreprinse studiile prezentate în capitolul VI, „Stabilizare polimeri", privind creșterea stabilității acestor polimeri fie prin adăugarea de noi stabilizatori eficienți, fie prin reacții de modificare care au condus la grefarea pe catena polimeră a unor funcțiuni antioxidante, îmbunătățind astfel proprietățile lor în utilizare.

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

Capitolul I

POLIMERI SINTETIZAȚI ÎN SOLUȚIE CU CATALIZATORI COMPLECȘI

ELENA CEAUȘESCU, M. DIMONIE, ANNELIESE CORNILESCU, M. CHIPARĂ, M. GHEORGHIU, ELENA NICOLESCU, MARIA POPESCU, S. COCA, C. BELLOIU, C. OPRESCU, GH. HUBCĂ, V. DRĂGUȚAN

Noi aspecte în polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor . . 15

ELENA CEAUȘESCU, VICTORIA FIEROIU, EUGENIA SIMIONESCU, ELENA GRUBER, CORNELIA PIROJOC, ANTOANETA ANTON, C. ION, H. MICU

Lucrări de perfecționare a tehnologiei de sinteză și de îmbunătățire a calității *cis*-1,4-polibutadienei 43

ELENA CEAUȘESCU, M. CORCIOVEI, T. SÂRBU, GH. DOMNIȘTEANU, FLOAREA TARAN, SALOMIA BARAC

Polimerizarea hidrocarburilor C_5 nesaturate sub acțiunea complecșilor pe bază de clorură de aluminiu 52

Capitolul II

POLIMERI SINTETIZAȚI ÎN SOLUȚIE CU CATALIZATORI PE BAZĂ DE LITIU

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU, E. BUZDUGAN

Polimeri și copolimeri obținuți prin polimerizare anionică 67

ELENA CEAUȘESCU, D. POPA, R. BORDEIANU, DOINA ANGHEL, P. GHIOCA, EMILIA SIMIONESCU, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU

Copolimeri stiren-butadienici cu conținut ridicat de stiren obținuți prin polimerizare anionică 81

Scanned with OKEN Scanner

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, P. GHIOCA, V. ILIE

Unele aspecte ale iniţierii şi distribuţiei maselor moleculare în polimerizarea anionică a stirenului 95

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU

Schema cinetică pentru iniţierea stirenului cu n-butil-litiu 113

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN, M. CHIPARĂ, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU

Modelarea matematică a polimerizării anionice a stirenului 118

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, RODICA STANCU, CONSTANŢA TEODORESCU

Determinarea concentraţiei soluţiei de n-butil-litiu în hidrocarburi . . 123

Capitolul III

POLIMERI SINTETIZAŢI PRIN POLICONDENSARE

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG

Poliesteri pentru poliuretani. Poliesteri liniari cu caracteristici impuse. I 137

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG

Poliesteri pentru poliuretani. Poliesteri liniari cu caracteristici impuse. II 143

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG, LUCIA FIERĂSCU

Aspecte privind modelarea proprietăţilor poliesterilor pentru poliuretani 151

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, M. PÎRLOG, ANA-MARIA HINTZ, LUCIA FIERĂSCU, N. LUCACIU, MARIA PĂTRU, LINA CORNEA

Utilizarea bisfenolului A dipropoxilat la obţinerea de spume poliuretanice rigide pe bază de poliesteri 166

Capitolul IV

POLIMERI MODIFICAŢI

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER

Modificarea cauciucului poliizoprenic în vederea îmbunătăţirii caracteristicilor sale în amestecuri 177

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, O. FRANGU

Investigarea modificării poliizoprenului cu *para*-nitrozodifenilamină prin metoda planificării experimentelor 184

Scanned with OKEN Scanner

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, VIORICA APOSTOL
Influenţa *para*-nitrozodifenilaminei asupra proprietăţilor fizico-chimice ale *cis*-1,4,-poliizoprenului modificat 192

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, DOINA ISBĂŞESCU, GRAŢIELA STĂNESCU, F. CHIRALEU
Studiul prin metode spectroscopice al reacţiei de modificare chimică a poliizoprenului cu *para*-nitrozodifenilamină 198

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, DOINA ISBĂŞESCU
Studii prin spectroscopie RPE şi UV ale reacţiei poliizoprenului cu *para*-nitrozodifenilamină 207

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER
Mecanismul modificării poliizoprenului cu *para*-nitrozodifenilamină . 214

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, C. DRĂGUŞ, CAMELIA VARTOLOMEU, V. GRUBER
Caracterizarea amestecurilor pe bază de *cis*-1,4-poliizopren modificat cu derivaţi nitrozo 225

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, C. DRĂGUŞ, CAMELIA VARTOLOMEU, ELENA GABRIELA BADEA
Despre posibilităţile de creştere a gradului de înlocuire a cauciucului natural cu poliizopren modificat cu *para*-nitrozodifenilamină, în amestecuri pentru confecţionarea de anvelope 230

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, C. DRĂGUŞ, CAMELIA VARTOLOMEU, PAULA LEBĂDĂ, VIORICA APOSTOL
Efectul ranforsant în amestecurile pe bază de cauciucuri modificate cu nitrozo-derivaţi 235

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU, ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER, ALEXANDRA CIUPIŢOIU, VIORICA APOSTOL
Modificarea cauciucurilor dienice cu derivaţi de tip tiol 244

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU
Modificarea polibutadienei. Reacţii ale polibutadienelor halogenate cu compuşi organo-litici 257

Capitolul V

RELAŢII ÎNTRE STRUCTURĂ ŞI PROPRIETĂŢI

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU, IRINA CERCHEZ
Bloc-copolimeri cu reţele diluate. Proprietăţile bloc-copolimerilor butadien-stirenici extinşi cu ulei 273

Scanned with OKEN Scanner

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU

Bloc-copolimeri cu reţele diluate. Modulul bloc-copolimerilor butadien-stirenici la deformări mari 299

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, P.GHIOCA, RODICA STANCU, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN

Bloc-copolimeri cu reţele diluate. Duritatea bloc-copolimerilor butadien-stirenici extinşi cu ulei 328

ELENA CEAUŞESCU, VIORICA DOBRESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU

Aspecte ale reologiei bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici extinşi cu ulei 338

ELENA CEAUŞESCU, VIORICA DOBRESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ

Bloc-copolimeri cu reţele diluate. Studiul influenţei dibloc-copolimerilor butadien-stirenici asupra proprietăţilor tribloc-copolimerilor butadien-stirenici S—B—S 345

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU, E. BUZDUGAN

Bloc-copolimeri cu reţele diluate. Efectul combinat al uleiului şi dibloc-copolimerilor asupra proprietăţilor elastomerilor termoplastici 372

ELENA CEAUŞESCU, D. POPA, DOINA ANGHEL, R. BORDEIANU, EMILIA SIMIONESCU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU, E. BUZDUGAN

Bloc-copolimeri cu reţele diluate. Influenţa dibloc-copolimerilor cu conţinut ridicat de stiren, asupra proprietăţilor elastomerilor termoplastici 377

ELENA CEAUŞESCU, D. POPA, EMILIA SIMIONESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU

Bloc-copolimeri cu reţele diluate. Influenţa cauciucului regenerat asupra proprietăţilor elastomerilor termoplastici 382

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU

Bloc-copolimeri cu reţele diluate. Aspecte ale comportării la deformări mari 387

ELENA CEAUŞESCU, D. POPA, R. BORDEIANU, EMILIA SIMIONESCU, RODICA STANCU, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, GEORGETA BENESCU

Bloc-copolimeri cu reţele diluate. Studiul compoundurilor de bloc-copolimeri stelaţi extinşi cu ulei 398

ELENA CEAUŞESCU, C. RADOVICI, ANNELIESE CORNILESCU, ELENA NICOLESCU, MARIA POPESCU, S. COCA, R. GROSESCU, ALICE VASILESCU

Studiul roentgenografic al cineticii de cristalizare a *trans*-polipentenamerului 405

Scanned with OKEN Scanner

ELENA CEAUŞESCU, N. TUDORACHE, MARIA MĂRGINEANU, F. BĂRBUCEANU, T. BĂLAN

Influenţa cantităţii de ulei şi de negru de fum asupra proprietăţilor terpolimerilor etilenă-propilenă-dienă 412

ELENA CEAUŞESCU, ISABELA FLORESCU, CONSTANŢA SDRULA, ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG, LUCIA FIERĂSCU, N. LUCACIU, E. BORBELY

Corelaţii structură-proprietăţi în spume PUR—PIR pe bază de poliesteri 420

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, M. PÎRLOG, ANA-MARIA HINTZ, LUCIA FIERĂSCU, M. FARCAŞ, CAROLINA COŞERIU

Poliesteri plastifianţi pentru policlorura de vinil 429

ELENA CEAUŞESCU, VIORICA APOSTOL, R. MUNTEANU, PAULA LEBĂDĂ

Semnificaţia indicelui de polidispersie şi a distribuţiei masei moleculare în caracterizarea unor elastomeri 434

ELENA CEAUŞESCU, PAULA LEBĂDĂ, VIORICA APOSTOL, R. MUNTEANU, P. FILIP

Progrese în prelucrarea datelor de sedimentare în ultracentrifugă, ilustrate pe unii elastomeri 441

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, VASILICA SOROIU, NEAGA RĂDUŢ, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU

Compounduri de bitum cu bloc-copolimeri elastomeri termoplastici . . 452

Capitolul VI

STABILIZARE POLIMERI

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, ELENA GABRIELA BADEA, E. BUZDUGAN, V. GRUBER, ALEXANDRA CIUPIŢOIU, VIORICA BOZGAN

Stabilitatea termooxidativă a cauciucului poliizoprenic modificat cu nitrozo-derivaţi 463

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU, ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER, E. BUZDUGAN, M. CHIPARĂ, VIORICA BOZGAN

Aspecte privind stabilizarea unor cauciucuri dienice 469

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU, ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER, E. BUZDUGAN, M. CHIPARĂ

Modelarea cinetică a procesului de oxidare izotermă a polibutadienei şi a poliizoprenului inhibate cu Vixid 354 477

Scanned with OKEN Scanner

ELENA CEAUŞESCU, VICTORIA FIEROIU, ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER

Comportarea polibutadienei modificate la termooxidare 491

ELENA CEAUŞESCU, PAULA LEBĂDĂ, V. GRUBER, VIORICA APOSTOL

Stabilitatea proprietăţilor fizico-chimice ale *cis*-1,4-poliizoprenului la păstrarea acestuia sub formă de soluţie dezactivată şi spălată. . . . 496

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, GRAŢIELA STĂNESCU, MARIE-LOUISE SECMEREAN, ALEXANDRA CIUPIŢOIU, RODICA STANCU

Aspecte ale stabilizării bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici . . 499

Contents 509

Содержание 514

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul I

POLIMERI SINTETIZAȚI ÎN SOLUȚIE CU CATALIZATORI COMPLECȘI

Scanned with OKEN Scanner

NOI ASPECTE ÎN POLIMERIZAREA CU DESCHIDERE DE INEL A CICLOOLEFINELOR *

ELENA CEAUȘESCU, M. DIMONIE, ANNELIESE CORNILESCU, M. CHIPARĂ, M. GHEORGHIU, ELENA NICOLESCU, MARIA POPESCU, S. COCA, C. BELLOIU, C. OPRESCU, GH. HUBCĂ, V. DRĂGUȚAN

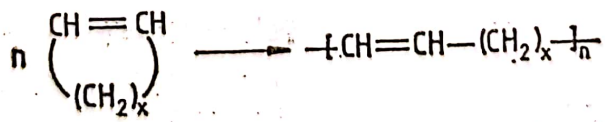
Efectuată pentru prima dată în anul 1957 de către Eleuterio [1] reacția de polimerizare prin deschidere de inel a cicloolefinelor a cunoscut pînă în prezent o extindere de mari proporții. Începînd cu anii 1962 Natta și colab. [2, 3],iar mai tîrziu și alte colective de cercetători au pus la punct o serie de catalizatori binari care au la bază combinații, cel mai adesea halogenuri, ale unor metale tranziționale ca W, Mo, Ta, Nb, Re, Os, Ir, Ru. Cel de-al doilea component al sistemului catalitic este un compus organo-metalic de Al, Sn, Zn, Li sau Si.

În prezent, cele mai utilizate în reacția de polimerizare cu deschidere de inel a cicloolefinelor sînt sistemele catalitice ternare [4—9].

Catalizatorii ternari conțin pe lîngă compusul metalului tranzițional și cel organo-metalic și un al treilea component în a cărui structură intră unul sau mai mulți heteroatomi: oxigen, halogen, azot sau fosfor.

Noul component mărește esențial randamentul în polimer, modelează activitatea și selectivitatea sistemului și conduce la creșterea reproductibilității rezultatelor. În această calitate au fost folosiți: hidroperoxizi, alcooli, clorhidrine, fenoli, clorfenoli, epoxizi, nitroderivați, aldehide clorurate, amine, fosfine, amide, chinone, clorchinone.

În mod global reacția de polimerizare cu deschidere de inel poate fi formulată astfel:



(1)

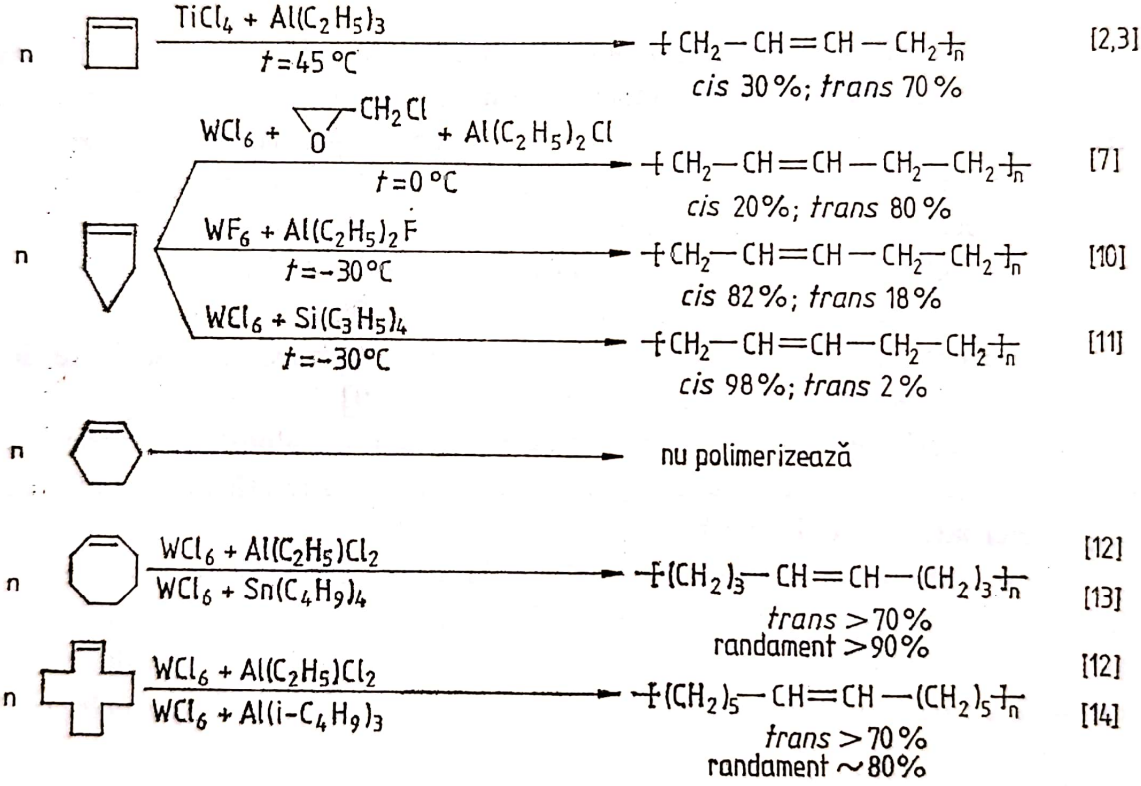
*) Lucrare prezentată la Seminarul România—S.U.A. cu tematica „Polimeri noi și modificați", București, 11—15 septembrie 1983.

Reacția prezintă cîteva trăsături caracteristice: ciclul se deschide cu păstrarea dublei legături, obținîndu-se în condiții blînde de reacție și uneori cu viteze mari, polimeri cu masă moleculară ridicată.

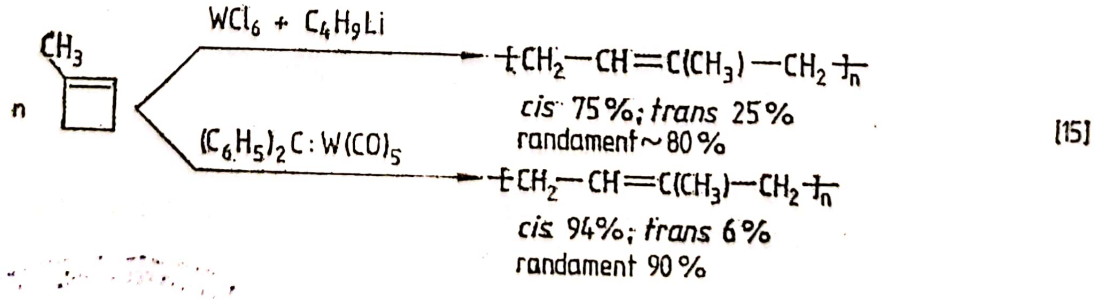
Pînă în prezent reacția de polimerizare cu deschidere de inel a fost efectuată pe un număr mare de cicloolefine și ciclodiene monociclice sau biciclice simple sau substituite.

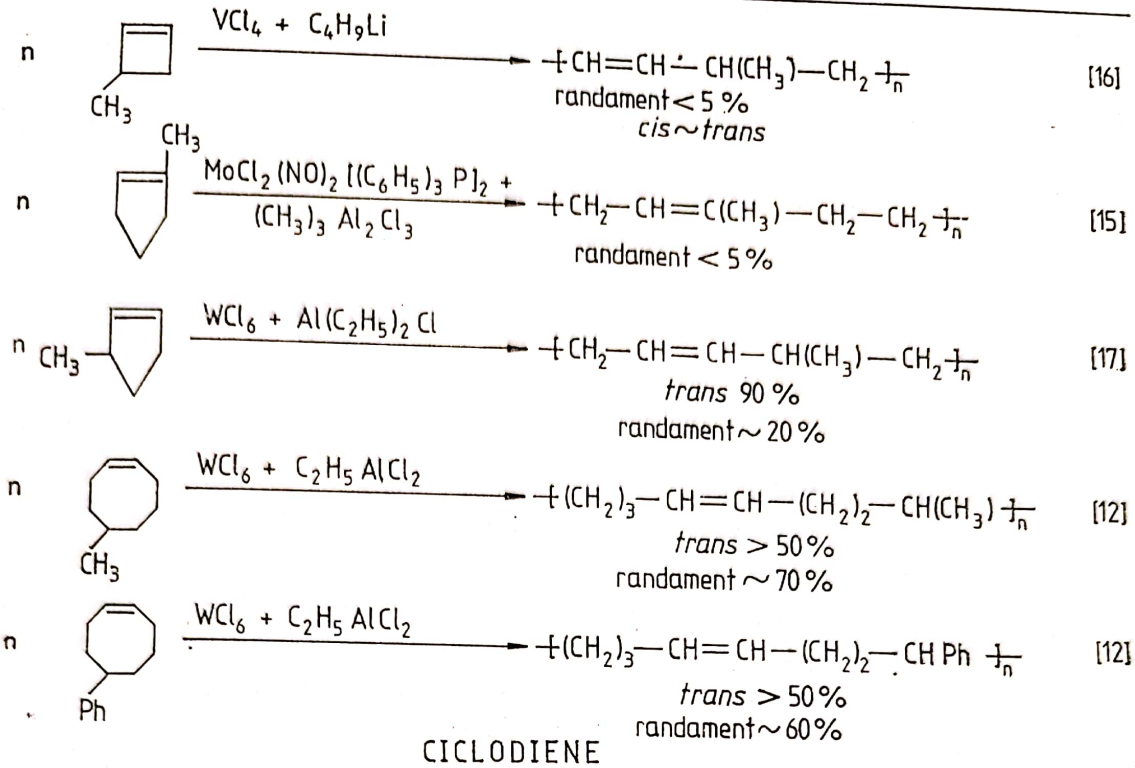
Cu cîteva excepții, ciclohexena este una din ele, reacția conduce la formarea de polialchenameri dintre care unii, ca de exemplu polipentenamerul sau poliocteneamerul, sînt elastomeri cu proprietăți remarcabile, iar alții, cum sînt polimerii derivați de la norbornenă, au însușiri de materiale plastice. Cîteva exemple de polimerizare prin deschidere de inel a unor cicloolefine sînt prezentate mai jos:

CICLOOLEFINE

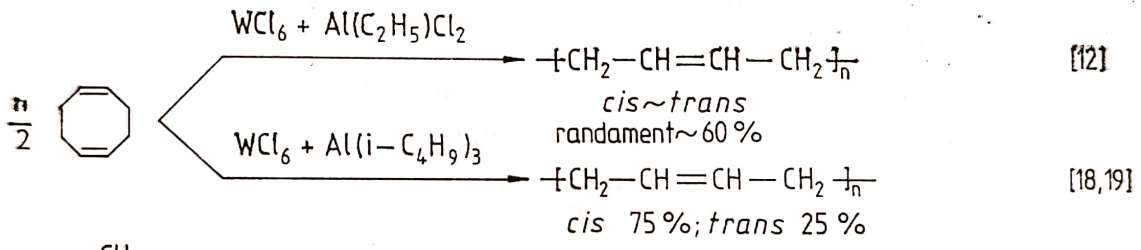


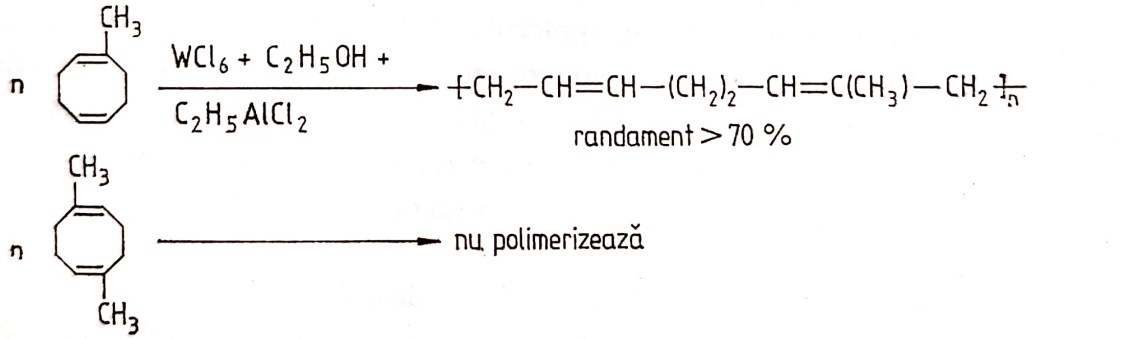
CICLOOLEFINE SUBSTITUITE



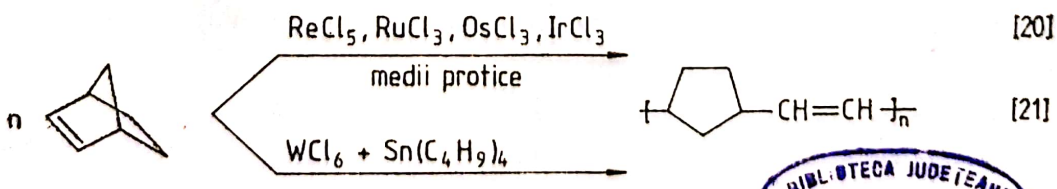


CICLODIENE

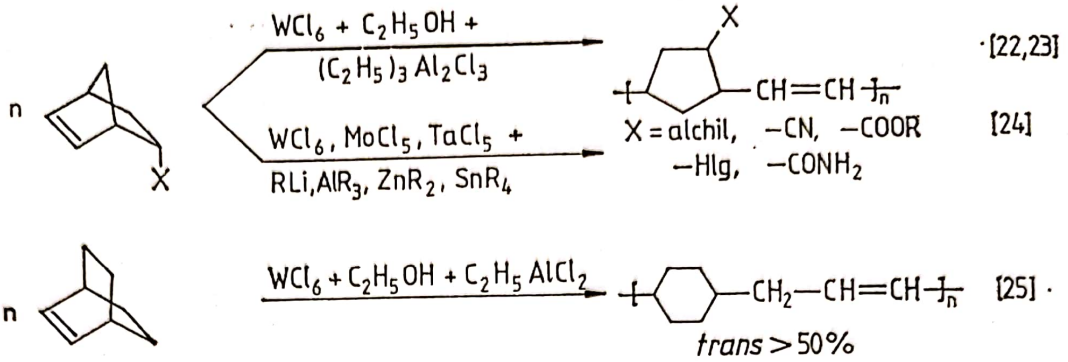




OLEFINE BICICLICE



BIBLIOTECA JUDEȚEANĂ
„[illegible]HI"
IAȘI
476.491



Analiza datelor referitoare la polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor relevă unele aspecte cu caracter general.

Primul dintre acestea se referă la influența decisivă a naturii olefinei asupra desfășurării procesului de polimerizare.

Comportarea specifică a cicloolefinelor în procesul de polimerizare în funcție de structura lor are drept consecință necesitatea utilizării unei game foarte variate de catalizatori. Nu există un sistem catalitic universal care să conducă la rezultate optime în toate cazurile, ci dimpotrivă, pentru fiecare caz în parte se impune schimbarea sistemului catalitic pentru obținerea unui polimer cu masă moleculară, structură și distribuție dorite.

Structura polialchenamerului obținut este influențată de natura catalizatorului și a cicloolefinei, de raportul între componenții aceluiași sistem catalitic, [9] precum și de temperatură. De regulă, mărirea temperaturii are ca efect scăderea conținutului de fracție *cis*.

Introducerea de substituenți în molecula cicloolefinei produce o micșorare a reactivității acesteia în reacția de polimerizare cu deschidere de inel. În cele mai multe cazuri se observă o scădere severă a randamentului de polimerizare în comparație cu cicloolefinele nesubstituite. Acest efect este cu atît mai pronunțat cu cît ciclul este mai puțin tensionat și cu cît substituentul se află mai aproape de dubla legătură [26].

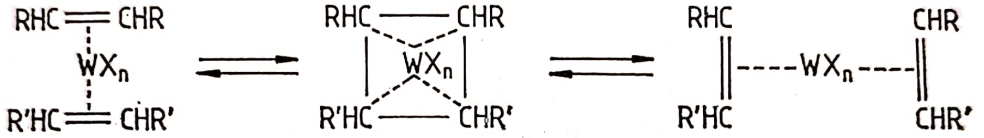
O altă trăsătură specifică polimerizării cu deschidere de inel a cicloolefinelor o constituie prezența oligomerilor ciclici care însoțesc aproape fără excepție polimerul cu masă moleculară ridicată. Acești oligomeri evidențiați prima dată de Calderon și Scott [12, 27] și studiați sub aspect cantitativ de către Höcker [28—31] au adus o importantă contribuție la înțelegerea mecanismului de reacție. Polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor s-a dezvoltat ca un domeniu de sine stătător ce a condus la sinteza unor compuși macromoleculari cu structuri noi sau foarte dificil de obținut pe alte căi.

În ceea ce privește mecanismul de reacție, una dintre primele probleme puse a fost aceea legată de modul și locul în care se deschide ciclul. Prin studii asupra

Scanned with OKEN Scanner

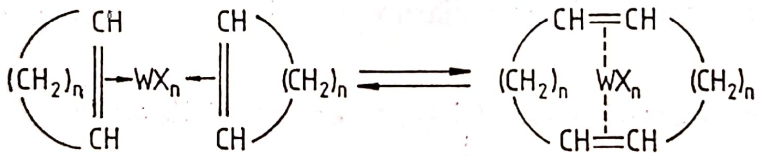
produşilor rezultaţi din ozonoliza copolimerilor ciclooctenei cu ciclopentena, ultima marcată cu izotopi radioactivi la dubla legătură, Dall'Asta şi colab. [32—34] fundamentează experimental presupunerea că scindarea ciclului în cursul reacţiei de polimerizare se produce chiar pe locul dublei legături.

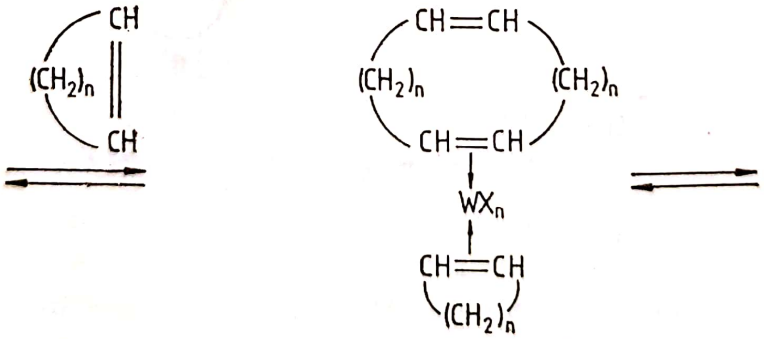
Au fost infirmate în acest fel concepţiile iniţiale conform cărora în deschiderea ciclului ar fi implicată una din legăturile σ din poziţiile α [35] sau β [36] faţă de dubla legătură. Stabilirea pe cale experimentală a participării dublei legături la deschiderea ciclului a constituit la timpul respectiv un argument foarte puternic în favoarea mecanismului elaborat de Bradshaw [37] pentru reacţia de metateză a olefinelor care admite pentru starea de tranziţie existenţa unui intermediar quasiciclobutanic în sfera de coordinare a metalului tranziţional, format prin complexarea simultană a două molecule de olefină.



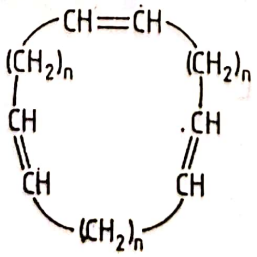
(2)

Transpus la polimerizarea cicloolefinelor de către Calderon şi Scott [27], acest mecanism implică desfăşurarea propagării lanţului printr-o succesiune de reacţii de metateză reversibile la fiecare act. Polimerizarea decurge cu expansiunea ciclului ntr-un proces pas cu pas.





(3)



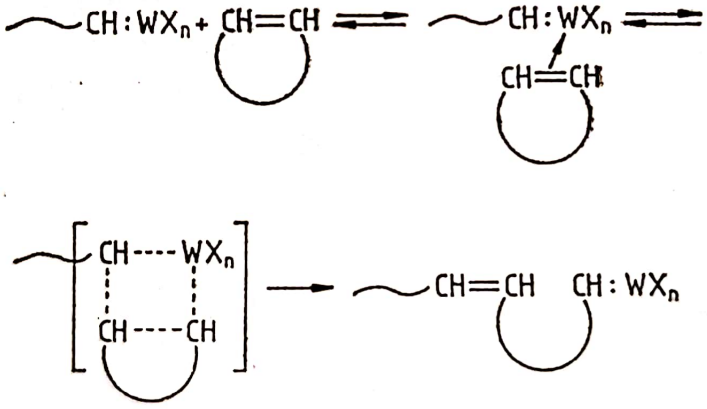
Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul acesta a fost infirmat de datele experimentale. Dacă un mecanism pas cu pas ar fi cel adevărat, oligomerii ciclici care însoțesc întotdeauna polimerul cu masă moleculară înaltă ar trebui să conțină un număr de atomi de carbon care să fie un multiplu întreg al atomilor de carbon din molecula monomerului. Analiza prin spectrometrie de masă a oligomerilor ciclici formați la polimerizarea prin deschidere de inel a ciclooctadienei a evidențiat că aceștia sînt constituiți dintr-un număr de carbon multiplu de 4 (C_{16}, C_{20}, C_{24}, C_{28}, C_{32}) [38]. Aceste rezultate reprezintă o dovadă incontestabilă că oligomerii luați în discuție nu se formează pe calea prevăzută de schema (3).

Un alt argument care pledează împotriva mecanismului prin intermediari ciclobutanici este, așa cum observa Dolgoplosk [39], formarea polimerilor cu masă moleculară foarte ridicată chiar din primele stadii ale reacției de polimerizare. Fenomenul este comun pentru toate cicloolefinele care polimerizează prin deschidere de inel și indică un mecanism înlănțuit. Într-un proces care evoluează prin reacții pas cu pas conform schemei (3) gradul de polimerizare ar trebui să crească progresiv în timp, paralel cu mărirea conversiei.

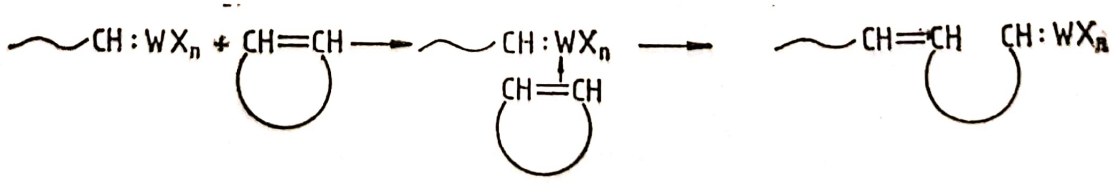
Un nou mecanism metatetic, mecanismul carbenic înlănțuit care a permis explicarea unui mare număr de rezultate experimentale, a fost propus de Hérisson și Chauvin [40] și independent de Dolgoplosk [39, 41].

Mecanismul carbenic presupune că inițierea și propagarea decurg prin specii metalo-carbenice cu formarea intermediarilor metal-ciclobutanici în starea de tranziție [40].



(4)

După părerea lui Dolgoplosk [39] formarea intermediarului metal-ciclobutanic nu este obligatorie, olefina inserîndu-se direct în lanțul polimer după o complexare prealabilă cu centrul metal-carbenic.

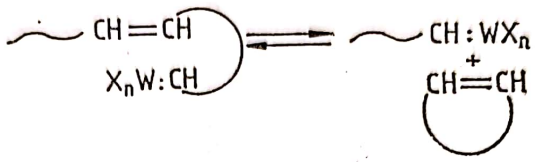


(5)

Scanned with OKEN Scanner

Centrul activ poate reacţiona după această schemă nu numai cu dubla legătură a monomerului ci cu orice dublă legătură din sistem.

Prezenţa oligomerilor ciclici care însoţesc întotdeaua polimerul cu masă moleculară ridicată este explicată prin reacţiile intramoleculare ale centrului activ cu dublele legături din lanţul polimeric, procese care decurg la echilibru.



(6)

Modul de formare al oligomerilor ciclici este sub aspect formal, similar cu cel întîlnit în mod frecvent la unele procese de policondensare.

Distribuţia foarte largă a maselor moleculare şi într-un caz şi în celălalt poate fi exprimată cantitativ prin aceeaşi lege găsită de Stockmayer [42]: $[M_x] \sim \overline{X}^{-2,5}$, în care $[M_x]$ reprezintă concentraţia la echilibru a speciei cu grad de polimerizare X. Acest comportament a fost verificat pe un număr mare de cazuri [29—31].

Pentru polimerii proveniţi din cicloolefine puţin tensionate (polipentenamer), centrul activ atacă cu cea mai mare probabilitate prima dublă legătură vecină. Spre deosebire de polimerizarea cicloolefinelor cu inelul mai mare de 6 atomi de carbon, unde conversia monomerului poate fi totală, în aceste cazuri reacţia de propagare este însoţită de depropagare, concentraţia de monomer din sistem neputînd scădea sub limita concentraţiei de monomer la echilibru $[M_e]$ a cărei valoare este stabilită de parametrii termodinamici ai procesului:

$$\ln [M_e] = \frac{\Delta H_p}{RT} - \frac{\Delta S_p}{R}. \qquad (7)$$

Echilibrul monomer-polimer în polimerizarea ciclopentenei depinde într-o măsură foarte mare de structura polimerului şi a catalizatorului, fiind mult mai deplasat spre monomer în cazul sistemelor catalitice care conduc la polimer în forma *cis* [43].

Mărirea concentraţiei de monomer la echilibru ilustrează în mod clar acest fapt (tabelul 1).

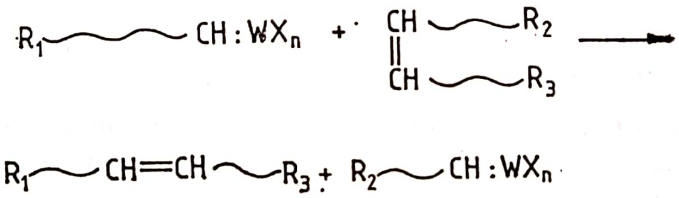
Ar fi posibil ca scindarea preferenţială a unităţilor monomere existente în forma *cis* să fie favorizată din motive sterice. În momentul de faţă este greu de apreciat dacă aceşti factori se referă la polimer, la catalizator sau la perechea polimer-catalizator.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Sistem catalitic	$[M_0]$	Temperatură de polimerizare, °C	Conținut *trans*, %	$[M_c]$	Bibliografie
$C_2H_5AlCl_2$-WCl_6-C_2H_5OH	2,2	30 20 10 0	70—90	1,19 0,88 0,70 0,51	[26]
$(CD_2 = CH-CH_2)_4Si$-WCl_6	2,3	—20 —30 —40 —50 —60	1—6	2,2 1,61 1,16 0,83 0,55	[43]

Reacțiile intermoleculare ale centrilor activi cu dublele legături din polimer conduc la o redistribuire a maselor moleculare a căror distribuție nu mai este determinată cinetic ci de intensitatea acestor procese:



(8)

Principalele argumente care pot fi aduse în sprijinul mecanismului carbenic sînt:

— Complecși metalo-carbenici stabili $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!CH: Me(CO)_5$ (unde $R=CH_3$, C_2H_5, C_6H_5 și $R'=CH_3O$, C_2H_5O și Me=W, Mo, Ta) singuri sau în prezența unui acid Lewis prezintă o remarcabilă activitate catalitică în reacția cu deschidere de inel a cicloolefinelor [44].

— La contactarea îndelungată a etilenei cu catalizatori de metateză se formează ciclopropan sau metil ciclopropan, produși specifici de adiție a carbenelor la dubla legătură [45].

— Sisteme recunoscute ca generatoare de carbene sînt inițiatori foarte eficienți în reacția cu deschidere de inel a cicloolefinelor. Asemenea sisteme sînt formate dintr-o halogenură de W și un diazoderivat [46, 47].

Formarea speciilor metalo-carbenice este concepută ca o succesiune de reacții. Prin interacția dintre WCl_6 și ester diazoacetic (EDA) are loc la început reducerea

WCl_6 la WCl_4 care apoi produce descompunerea catalitică a esterului diazoacetic cu formare de carbene care complexează cu metalul tranziţional.

$$N_2{:}\ CH{-}COOR \xrightarrow{WCl_n} {:}CH{-}COOR + N_2 \qquad (9)$$

$$WCl_n + {:}CH{-}COOR \rightarrow Cl_nW{:}\ CH{-}COOR \qquad (10)$$

Scăderea eficienţei de iniţiere are loc în aceeaşi ordine cu creşterea stabilităţii carbenei

$$RCH{:} < C_6H_5CH{:} < (C_6H_5)_2C{:} < ROCCH{:} < (ROC)_2C{:}$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad O \qquad\quad O$$

Cele mai eficiente sisteme pentru polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor sînt cele bazate pe halogenuri de metale tranziţionale şi compuşi organometalici.

O problemă importantă o constituie modul în care apar speciile carbenice în aceste sisteme.

Cercetări ample întreprinse asupra descompunerii alchilderivaţilor metalelor tranziţionale au evidenţiat că această reacţie nu are loc prin intermediul radicalilor liberi aşa cum era în mod general admis [48, 49, 50].

$$RMeX_n \rightarrow R^{\bullet} + MeX_n \qquad (11)$$

$$2\,R^{\bullet} \rightarrow R_{+H} + R_{-H} \qquad (12)$$

Detalii foarte precise asupra mecanismului acestui proces nu sînt pe deplin cunoscute, dar în mod cert reacţiile de descompunere ale alchilderivaţilor metalelor tranziţionale se desfăşoară în sfera metalului tranziţional şi implică probabil reacţii de β-eliminare [51].

$$X_nMe\begin{cases} CH_2{-}CH_2{-}R \\ \leftarrow \\ CH_2{-}CH_2{-}R \end{cases} \longrightarrow MeX_n + \begin{matrix} CH_3{-}CH_2{-}R \\ CH_2{=}CH{-}R \end{matrix} \qquad (13)$$

$$\begin{matrix} X_{n+1}Me{-}CH_2{-}CH_2{-}R \\ \leftarrow \\ X_{n+1}Me{-}CH_2{-}CH_2{-}R \end{matrix} \longrightarrow {}_2MeX_{n+1} + \begin{matrix} CH_3{-}CH_2{-}R \\ CH_2{=}CH{-}R \end{matrix} \qquad (14)$$

În cazul metalelor tranziţionale (W, Mo, Ta) capabile de a forma complecşi carbenici sau carbinici, alături de reacţiile (13) şi (14) care deţin o pondere însemnată,

mai pot avea loc și reacțiile de α-eliminare în urma cărora rezultă acești complecși atribuiți a avea rol de centri activi în polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor [52, 53, 54].

$$\left.\begin{matrix} R-CH_2-CH_2 \\ R-CH_2-CH_2 \end{matrix}\right\rangle MeX_n \rightarrow R-CH_2-CH{:}\,MeX_n + R-CH_2-CH_3 \qquad (15)$$

$$\left.\begin{matrix} R_3C-CH_2 \\ R_3C-CH_2 \end{matrix}\right\rangle MeX_n \rightarrow R_3C-CH{:}\,MeX_n + R_3C-CH_3 \qquad (16)$$

Există unele rezultate care pledează pentru ideea conform căreia cel puțin în unele cazuri formarea centrilor activi este un proces mai complex decît pare la prima vedere. Ele se referă la faptul că prezența cicloolefinei este absolut necesară pentru formarea centrului activ. Cîteva date experimentale ilustrează acest lucru.

Polimerizarea ciclopentenei catalizată de sistemul WCl_6-$Al(iBu)_3$-epiclorhidrină (ECH) în mediu de toluen implică o anumită ordine de introducere în sistem a reactanților. Aceasta presupune o precontactare prealabilă a WCl_6 cu ciclopentena înainte de introducerea în sistem a compusului organo-aluminic. În caz contrar procesul de polimerizare nu are loc. Dacă însă în loc de hidrocarbura aromatică se folosește ca mediu de reacție ciclohexena (care nu polimerizează dar care poate complexa cu halogenura de W) atunci polimerizarea are loc cu aceeași viteză indiferent de ordinea de introducere a reactanților. Polimerizarea ciclopentenei în mediu de ciclohexenă se desfășoară cu viteze substanțial mai scăzute decît în cazul folosirii toluenului ca mediu de reacție (fig. 1).

Evoluția în timp a reacției de polimerizare a ciclopentenei în prezența esterului diazoacetic are o alură caracteristică de S și prezintă o perioadă de inducție [55]. Perioada de inducție scade odată cu mărirea timpului de contactare între halogenura de W și ciclopentenă. Dacă monomerul se introduce ultimul în sistem, după 5 minute de interacțiune dintre WCl_6 și ciclopentenă reacția nu mai are loc (fig. 2).

Influența timpului de precontactare dintre cicloolefină și halogenura de W asupra cineticii reacției de polimerizare a ciclopentenei cu sistemul catalitic WCl_6-$Al(iBu)_3$ a fost observată și de Amass [56].

Apare evident că hexaclorura de W interacționează cu cicloolefina într-un mod specific, care influențează desfășurarea procesului de polimerizare.

Reacția dintre WCl_6 și cicloolefine (ciclopentenă, ciclohexenă, ciclooctenă, ciclooctadienă, ciclododecenă) în absența sau în prezența celorlalte componente

Scanned with OKEN Scanner

ale catalizatorului a fost urmărită cu ajutorul metodelor spectrometriei de masă și rezonanței electronice de spin. Alegerea RES ca metodă de investigare a acestor reacții este justificată de faptul că în procesul de formare a speciilor active conform ecuațiilor (15) și 16) ar trebui să apară combinații ale W în stare redusă de valență

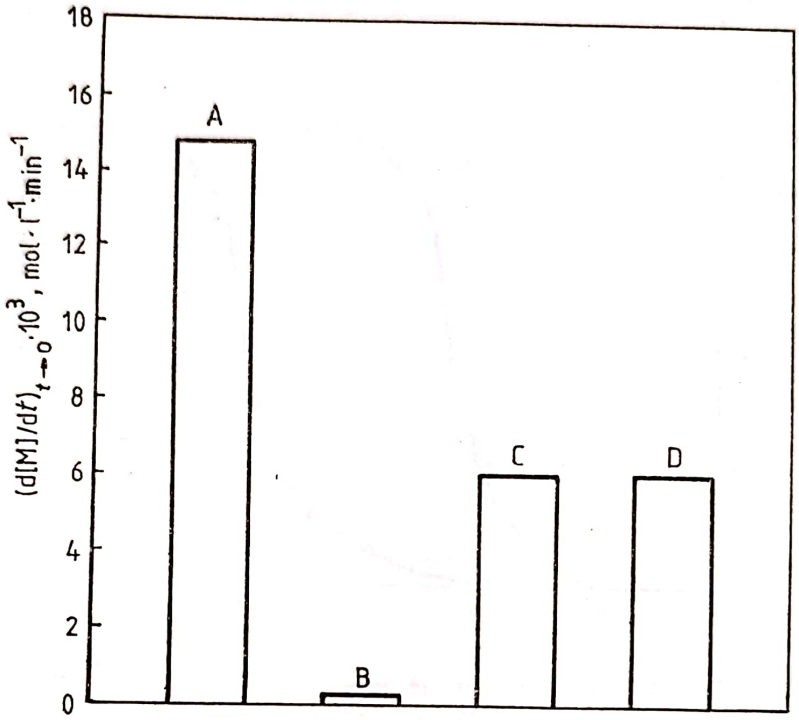


Fig. 1. — Influența ordinii de adăugare a reactanților asupra vitezei de reacție în polimerizarea cu deschidere de inel a ciclopentenei.

A — solvent toluen; ordinea de adăugare: 1—solvent; 2—WCl_6; 3 — ECH; 4 — CP; 5 — $Al(iBu)_3$.

B — solvent toluen; ordinea de adăugare: 1—solvent; 2—WCl_6; 3 — ECH; 4 — $Al(iBu)_3$; 5 — CP.

C — solvent ciclohexenă; ordinea de adăugare: 1 — solvent; 2 — WCl_6; 3 — ECH; 4 — CP; 5 — $Al(iBu)_3$.

D — solvent ciclohexenă; ordinea de adăugare: 1 — solvent; 2 — WCl_6; 3 — ECH; 4 — $Al(iBu)_3$; 5—CP (CP=3,43 mol·l^{-1}; $WCl_6=1{,}2\cdot10^{-3}$ mol·l^{-1}; T=0°C; Al: W=1,3; ECH: WCl_6=2; CP= ciclopentenă; ECH = epiclorhidrină).

dintre care unele sînt paramagnetice (W^{5+} și W^{3+}). Apariția unor asemenea specii în timpul reacției de polimerizare cu deschidere de inel a cicloolefinelor nu a fost raportată pînă în prezent.

Purificarea, stocarea, manipularea reactanților precum și pregătirea experiențelor s-au realizat prin folosirea tehnicii vacuumului înalt.

Scanned with OKEN Scanner

Hexaclorura de wolfram se dizolvă în ciclopentenă formînd o soluţie omogenă colorată intens în verde, netransparentă în straturi mai groase. La stocare mai îndelungată pe pereţii fiolei se depune un precipitat verde brun, iar soluţia devine transparentă şi colorată în roşu. Spectrul RES depinde de timpul de contact

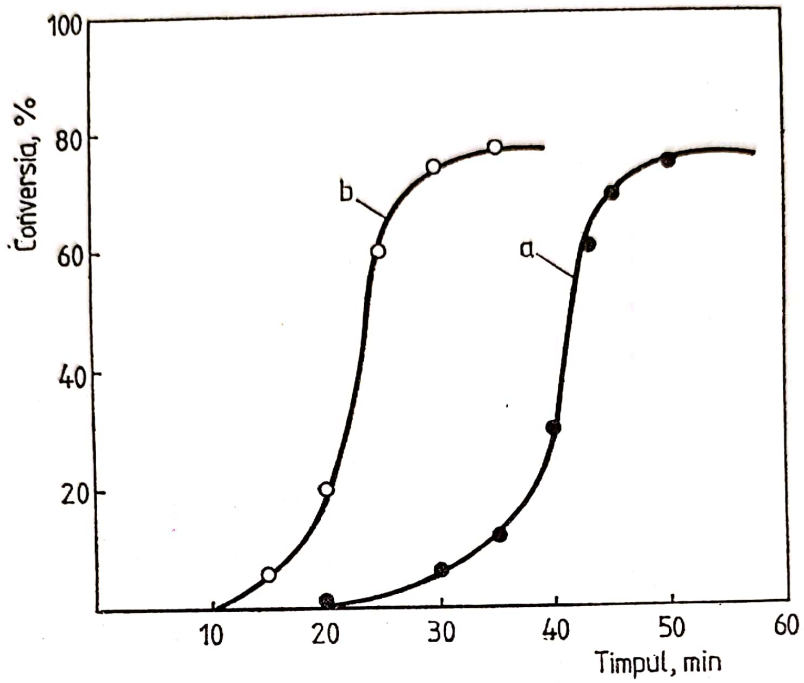


Fig. 2. — Efectul timpului de precontactare a CP şi WCl_6 asupra desfăşurării reacţiei de polimerizare cu deschidere de ciclu a ciclopentenei (catalizator: $WCl_6/N_2CHCOOEt$)
A — ordinea de adăugare: 1 — solvent; 2 — WCl_6; 3 — CP; 4— EDA;
a) precontactare WCl_6—CP: $\tau=0$; *b)* precontactare WCl_6—CP: $\tau = 12$ min.
B — ordinea de adăugare: 1 — solvent; 2 — WCl_6; 3 — EDA; 4 — CP.
Nu s-a obţinut polimer: $\tau = 5$ min (solvent: toluen; CP = = 3,43 mol·l^{-1}; $WCl_6 = 2\cdot10^{-3}$ mol·l^{-1}; EDA: $WCl_6 = 1$; $T = 0°C$; EDA = $N_2CHCOOEt$).

al celor doi componenţi (fig. 3). Astfel, pentru un timp de contact cuprins între 20—200 min se observă o singură linie de rezonanţă caracterizată printr-un factor giromagnetic $g_1 = 1{,}918 \pm 0{,}004$.

Conform datelor de literatură acest semnal este atribuit combinaţiilor de W^{5+} [57]. Ca urmare a prezenţei izotopului ^{183}W cu spin nuclear $I = 1/2$ ce are o abundenţă naturală de 14,3%, în flancurile liniei principale apar două semnale slabe, acest fapt fiind o confirmare în plus pentru atribuirea făcută.

Evoluţia în timp a intensităţii semnalului, proporţională cu concentraţia de W pentavalent este prezentată în figura 4.

Scanned with OKEN Scanner

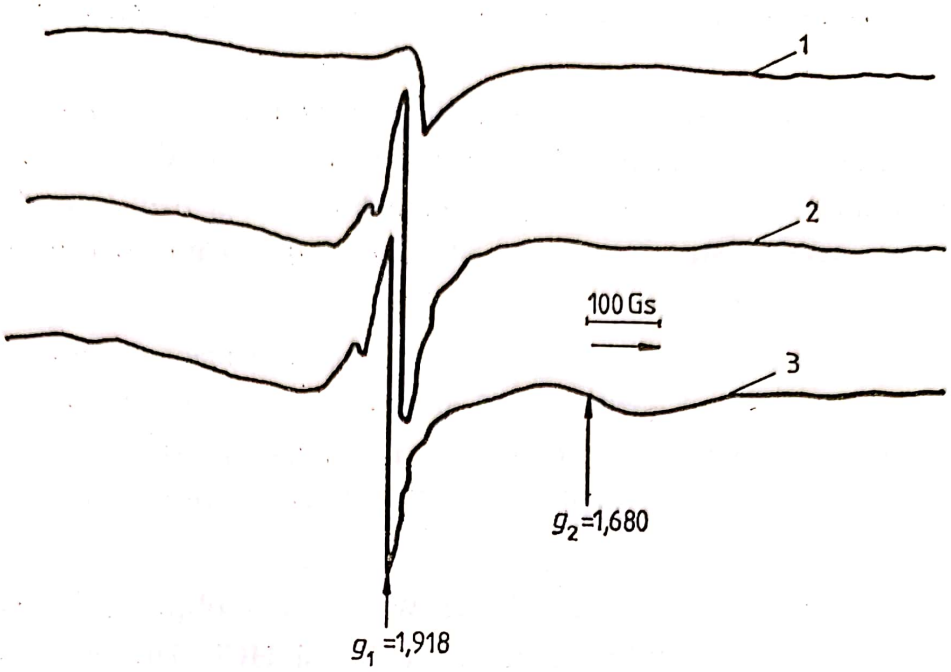


Fig. 3. — Evoluția în timp a semnalelor RES la interacțiunea dintre WCl_6 și ciclopentenă.
1) 40 min $< \tau <$ 100 min; *2*) 100 min $< \tau <$ 1000 min;
3) $\tau > 4 \times 10^3$ min; ν = 9450 MHz; 3400 $\pm$ 500 Gs).

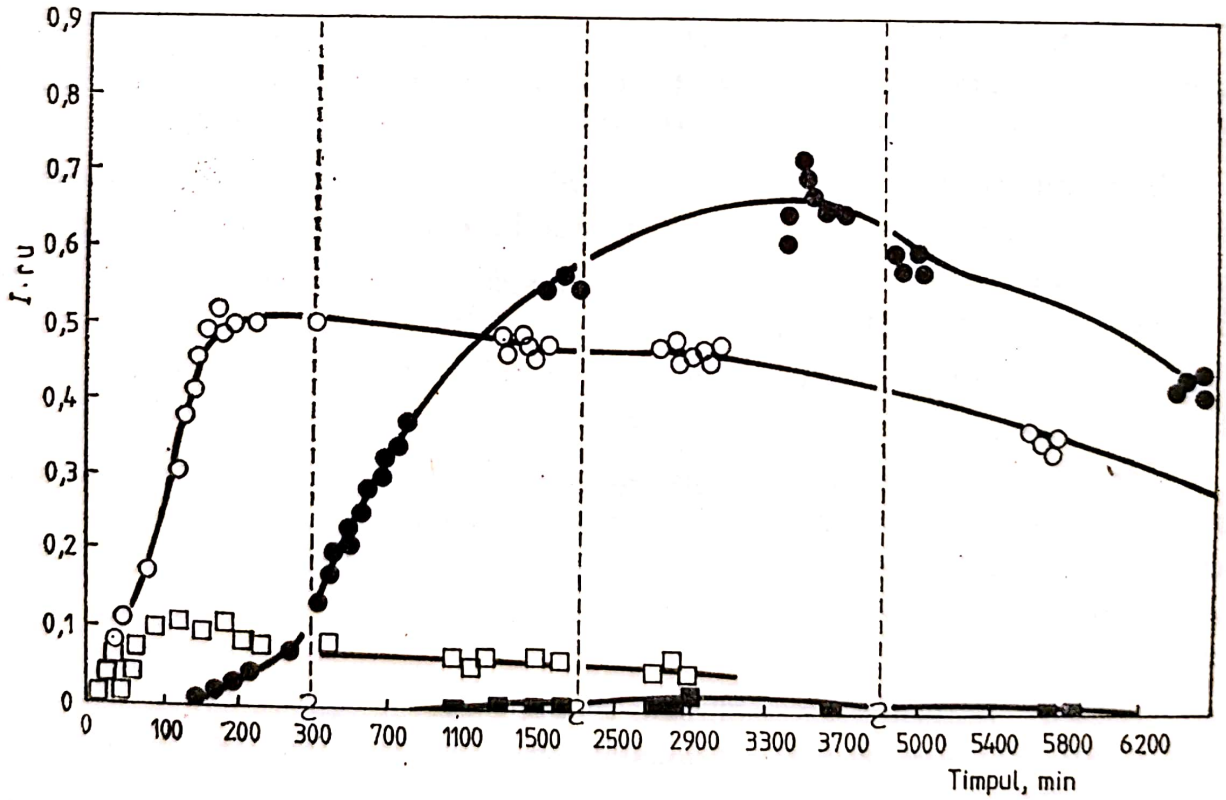


Fig. 4.—Evoluția în timp a intensității semnalului RES caracteristic pentru speciile W^{5+} care se formează la interacțiunea dintre WCl_6 și cicloolefine.
○ CP + WCl_6; ● CH + WCl_6; □ CO + WCl_6; ■ CD + WCl_6.
(CP=ciclopentenă; CH=ciclohexenă; CO=ciclooctenă; CD=ciclododecenă)

Scanned with OKEN Scanner

Variația intensității semnalului reprezintă o evoluție în timp descrisă de o curbă de tip S, intensitatea maximă fiind atinsă după 200 min de la punerea în contact a reactanților. După această perioadă semnalul scade lent în timp. Și celelalte cicloolefine au o comportare oarecum similară, care diferă numai prin intensitatea semnalului și evoluției în timp a acestuia.

La timpi mai mari de 72 ore (fig. 3) de la începutul reacției dintre cicloolefină și halogenura de W în cazul ciclopentenei apare un al doilea semnal de rezonanță caracterizat printr-o valoare $g_2 = 1{,}68 \pm 0{,}04$. Intensitatea acestui semnal crește lent în timp. Acest ultim semnal este atribuit speciilor de W^{3+} care au un spin electronic necuplat în pătura $4d$.

Soluțiile apoase care conțin specia de W^{3+} se pot obține prin reducerea în condiții energice a wolframatului de sodiu cu Zn și HCl. Titrarea cerimetrică a acestor soluții în mediu de gaz inert evidențiază prezența W în stare trivalentă.

Soluțiile de culoare verde, extrem de ușor oxidabile în prezența aerului (virează instantaneu în brun), prezintă la temperatura azotului lichid un semnal RES la factori g apropiați de valoarea $1{,}70 \pm 0{,}05$.

Prin spectroscopie RES au fost puse în evidență în fază lichidă specii paramagnetice. Precipitatul depus pe pereții tubului de cuarț nu a dat semnal decelabil decît în cazul interacțiunii dintre ciclohexenă și hexaclorura de wolfram.

Interacțiunea dintre hexaclorura de wolfram și ciclohexenă pune în evidență existența speciilor paramagnetice, atît în faza lichidă cît și în precipitat (fig. 5). În faza lichidă apare semnalul caracteristic de la $g = 1{,}910$, iar în precipitat, în afară de primul semnal mai apare unul la $g = 2{,}103$.

Rezultatele spectrometriei de masă au furnizat informații suplimentare asupra acestei reacții.

Compoziția produșilor de reacție dintre WCl_6 și ciclopentenă variază în timp. La timpi de contact cuprinși între 30 min și 2 ore singurul produs detectat a fost α-clorciclopentena. La timpi de reacție mai lungi de 24 de ore, alături de clorderivat apar în proporții variabile: diciclopentan, spiro-4,5-decan, decalină, pentiliden-ciclopentan.

O situație întrucîtva asemănătoare a fost observată în cazul ciclohexenei. Au fost identificați în acest caz: α-clorciclohexenă, diciclohexan, ciclohexenil-ciclohexan, diciclohexiliden.

Ciclooctena se comportă diferit. După 2 ore de contactare se formează în proporție de circa 20% polioctenamer cu masă moleculară scăzută (identificat prin spectrometrie IR).

Scanned with OKEN Scanner

Ciclododecena este cu mult mai puţin reactivă faţă de WCl_6. În acest caz nu au putut fi identificaţi produşi noi.

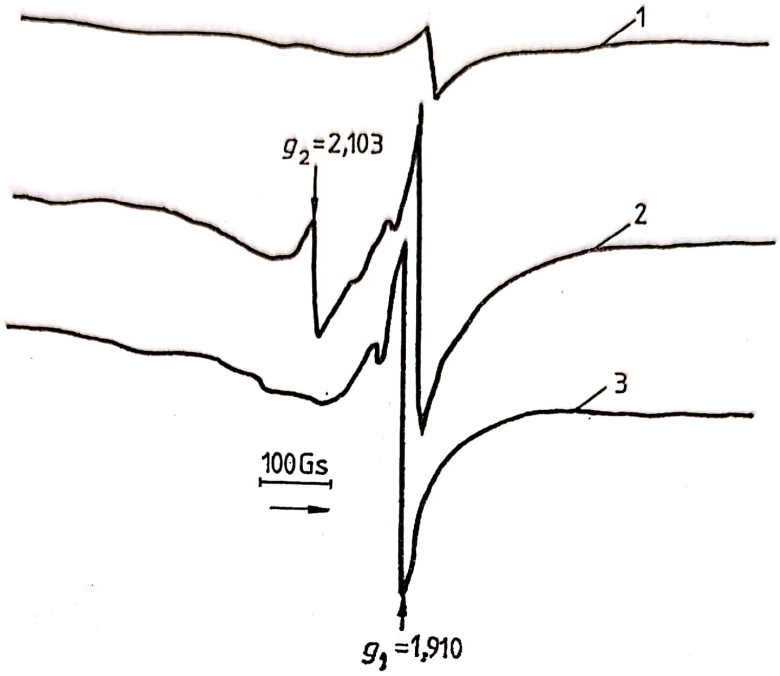
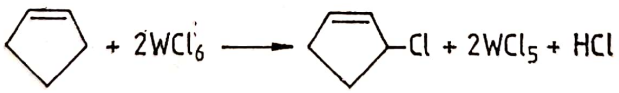
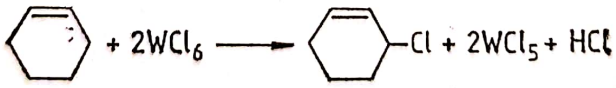


Fig. 5. — Evoluţia în timp a semnalelor RES care apar la interacţiunea dintre WCl_6 şî ciclohexenă.
1) $\tau < 200$ min; *2)* $\tau > 5\times10^3$ min (precipitat); *3)* $\tau > 5\times10^3$ min (soluţie); ciclohexenă = 15 ml; WCl_6 = 0,05 g.

Formarea clorderivaţilor respectivi concomitent cu apariţia speciilor de W^{5+} detectate prin RES atestă că în faza iniţială reacţia dintre WCl_6 şi ciclopentenă sau ciclohexenă se desfăşoară conform schemei:



(17)

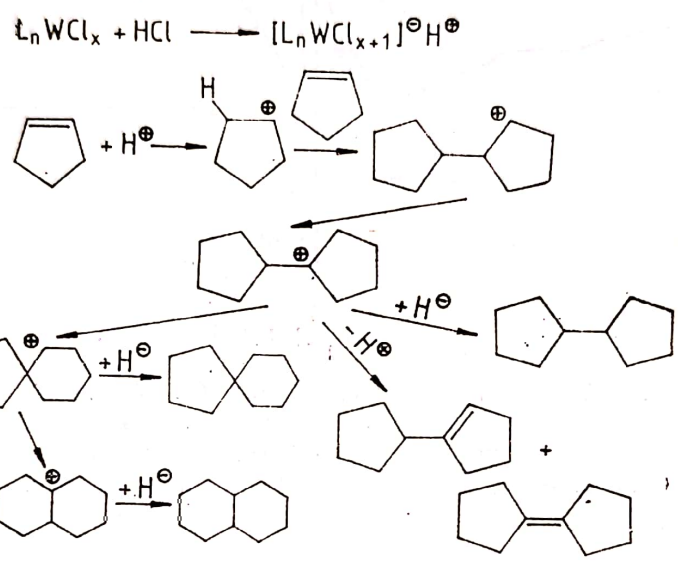


(18)

Reacţia decurge probabil după un mecanism homolitic şi continuă, avînd ca efect reducerea halogenurii de W la valenţe inferioare. Încercările de a caracteriza prin spectroscopie UV complexul de culoare verde format între ciclopentenă şi WCl_6 nu a reuşit pînă în prezent tocmai datorită acestei reacţii care are loc în cuva aparatului în timpul determinării şi care are ca efect modificarea continuă a spectrului, pînă în momentul transformării totale a WCl_6 în WCl_5. Formarea de com-

plecși între halogenura de W și cicloolefină reactivează poziția α față de dubla legătură și explică poate comportamentul cinetic diferit al clorurării cicloolefinelor de WCl_6.

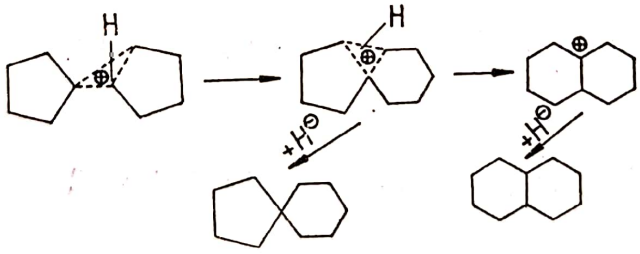
Produșii ciclici apar în urma unor procese ce decurg prin intermediari cationici. Prezența lor în stadiile mai tîrzii ale reacției pare să indice faptul că halogenurile wolframului în stări mai joase de valență sînt catalizatori mai eficienți decît WCl_6 pentru reacțiile de dimerizare și izomerizare ale cicloolefinei. Această comportare este oarecum de așteptat ținînd cont că odată cu depopularea de electroni în combinațiile de W în stare redusă crește caracterul electrofil. Formarea produșilor ciclici implică probabil următoarea succesiune de reacții:



(19)

(20)

Unele etape în transpozițiile Wagner-Mervein decurg probabil prin ioni de carboniu neclasici [58].



(21)

Urmărirea prin RES a procesului de polimerizare a ciclopentenei în prezența sistemului catalitic WCl_6-ECH-$Al(iBu)_3$ a evidențiat existența a 3 semnale distincte a căror intensitate variază diferit în timp (fig. 6).

Un semnal intens la $g_1 = 1{,}955 \pm 0{,}005$ și unul foarte intens la $g_2 = 1{,}730$ sînt atribuite speciilor de W^{5+} și W^{3+} în timp ce semnalul de la $g_3 = 2{,}019$ de inten-

Scanned with OKEN Scanner

sitate scăzută poate fi asociat unui radical localizat la carbon şi care nu are protoni. Acest semnal a fost pus în evidenţă şi în lucrarea [59].

Lărgimea relativ mare a semnalului este probabil legată de coordinarea centrului paramagnetic cu atomul metalului tranziţional.

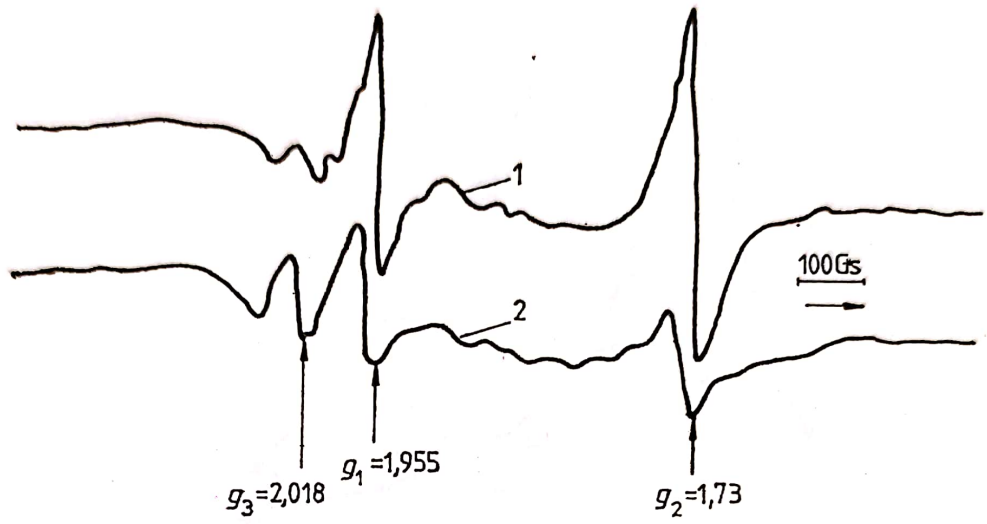


Fig. 6. — Spectrul RES care apare în timpul polimerizării cu deschidere de inel a ciclopentenei iniţiată cu sistemul catalitic WCl_6-ECH-Al(iBu)$_3$.
1) τ = 10 min; *2)*τ = 40 min; (ciclopentenă = 15 ml; WCl_6 = 0,08 g; ECH: W = 1: 1; Al: W = 1,3: 1).

Evoluţia în timp a acestor semnale este redată în figura 7.

Prezenţa în timpul polimerizării a unui semnal intens datorat speciilor de W^{3+} asociată cu scăderea rapidă în timp a acestuia sugerează ideea participării combinaţiilor de W^{3+} ca centri activi în reacţia de polimerizare.

Creşterea în timp a intensităţii semnalului de la $g_3 = 2{,}018$ atribuit unei specii radicalice sugerează ideea generării acesteia în urma reacţiilor de dezactivare. În produşii de reacţie rezultaţi după polimerizarea ciclopentenei cu sistemul catalitic WCl_6-ECH-Al(iBu)$_3$ au fost detectaţi diciclopentiliden şi un produs cu masă moleculară $M = 296$ neidentificat. Absenţa α-clorciclopentenei arată în mod clar că în acest caz reducerea halogenurii nu s-a făcut de către cicloolefină ci numai de către derivatul organoaluminic.

Interacţiunea dintre WCl_6 şi Al(iBu)$_3$ în toluen în absenţa ciclopentenei este însoţită de formarea de precipitat şi de apariţia unei multitudini de semnale RES care nu au putut fi atribuite pînă în prezent. S-au observat semnale RES atribuite speciilor W^{3+} (g_2= 1,74) şi respectiv W^{5+} (g_1= 1,95). De asemenea s-au observat încă 2 semnale g_4=1,806, g_3= 1,850. După 24 de ore semnalul g_1= 1,95 creşte în intensitate, celelalte semnale scăzînd sub limita de detecţie (fig. 8).

Scanned with OKEN Scanner

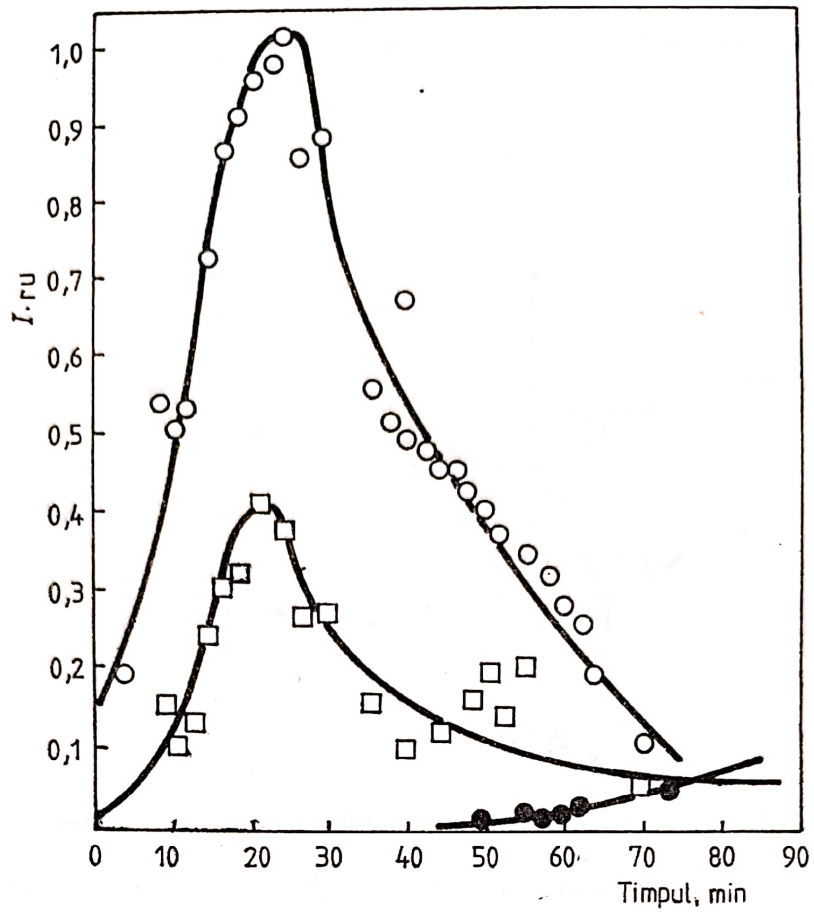


Fig. 7. — Evoluția în timp a semnalelor RES care apar la polimerizarea cu deschidere de ciclu a ciclopentenei, catalizator: WCl_6-ECH-$Al(iBu)_3$.

○ $g_2 = 1{,}730 \pm 0{,}03$ W^{3+}; □ $g_1 = 1{,}955 \pm 0{,}005$ W^{5+}; $g_3 = 2{,}018 \pm 0{,}002$ Radical; (ciclopentenă = 15 ml; WCl_6 = 0,08 g; ECH: W = 1; $Al(iBu)_3$: WCl_6 = 1,3).

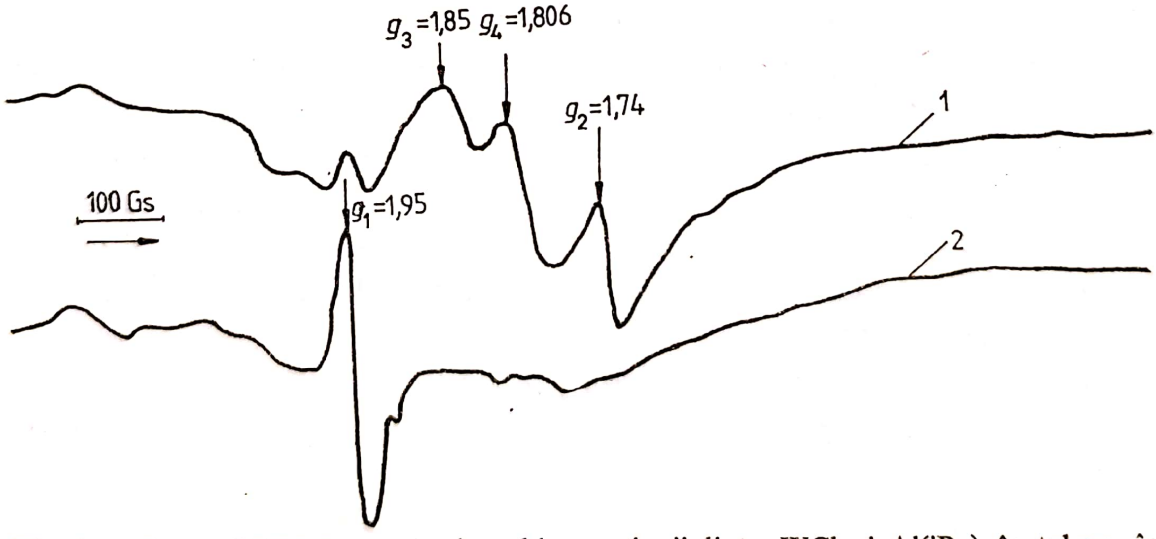


Fig. 8. — Spectrul RES format în timpul interacțiunii dintre WCl_6 și $Al(iBu)_3$ în toluen în absență de cicloolefină.

1) τ = 5 min; *2)* τ = 24 ore (WCl_6 = 0,08 g; toluen = 15 ml; Al: W = 1,3; 3400 ± 1000 Gs).

Scanned with OKEN Scanner

Comportarea spectrelor RES obținute prin reducerea WCl_6 de către compusul organoaluminic în prezența și în absența cicloolefinei evidențiază în mod clar rolul decisiv al acesteia în controlul și selectivitatea acestei reacții.

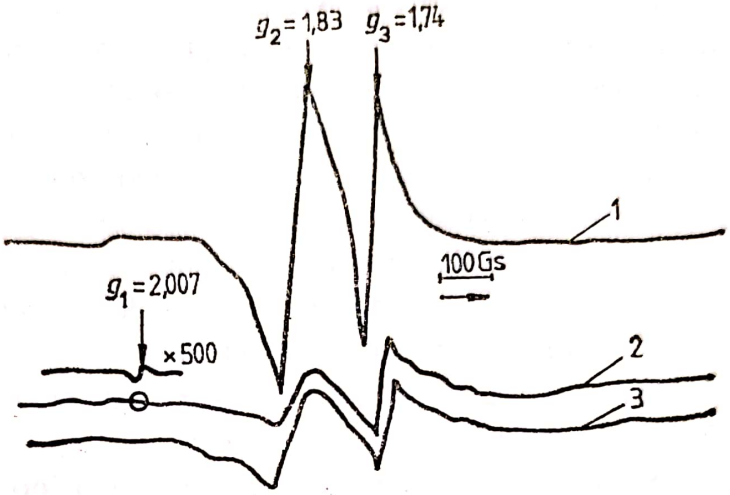


Fig. 9. — Spectrul RES rezultat la interacțiunea ciclohexenei cu WCl_6-ECH-Al(iBu)$_3$.
1) τ=1 min; *2)* τ=15 min; *3)* τ= 60 min (ciclohexenă = = 15 ml; WCl_6 = 0,08 g; ECH:WCl_6=1; Al(iBu)$_3$: WCl_6= 1,3).

Spectrul RES (fig. 9) obținut în timpul interacțiunii ciclohexenei cu sistemul WCl_6-ECH-Al(iBu)$_3$ prezintă 3 semnale caracteristice $g_1 = 2{,}008 \pm 0{,}001$; $g_2 = 1{,}830 \pm 0{,}02$ și $g_3 = 1{,}740 \pm 0{,}02$. Diferențele din spectrul RES care apar în cazul aceluiași sistem catalitic în prezența diferitelor cicloolefine demonstrează încă odată rolul hotărîtor pe care îl are cicloolefina în formarea centrilor activi. Deplasările de semnal precum și apariția unui nou semnal în cazul în care ciclohexena este prezentă în sistem pot fi compatibile cu o altă interpretare privind nepolimerizabilitatea acestui monomer. Conform unei concepții general acceptate, ciclohexena nu polimerizează pe considerente termodinamice, echilibrul monomer-polimer fiind deplasat în totalitate spre stînga.

Dacă acesta ar fi fost singurul motiv ar fi trebuit ca spectrul RES la încercările de polimerizare să fie asemănător cu cel obținut în cazul ciclopentenei. Toate rezultatele experimentale arată că ciclohexena are o comportare net diferită de a celorlalte cicloolefine. La interacțiunea cu WCl_6 apare un semnal RES datorat speciilor paramagnetice din precipitat. În prezența sistemului catalitic WCl_6-ECH-TIBA apare un nou semnal la g_2= 1,83 și nu se observă semnalul de la g = 1,95 atribuit speciilor de W^{5+}. Aceste diferențe sugerează ideea că în cazul ciclohexenei apar

în starea de tranziție intermediari stabili incapabili de a reacționa cu monomerul propriu. Formarea speciilor de W la valențe inferioare este esențială.

În lucrarea [60] s-a arătat faptul că în absența oxigenului, WCl_6 nu poate iniția polimerizarea cu deschidere de inel a ciclopentenei. Conform datelor obținute de noi, polimerizarea cu deschidere de inel a ciclopentenei poate fi realizată chiar în absența practic totală a oxigenului (lucru în condiții de vacuum înalt 10^{-3} torr) dacă timpul de stocare a cicloolefinei pe halogenura de W este destul de lung (8 zile) pentru a permite formarea speciilor de valență inferioară într-o concentrație suficient de mare. În aceste condiții procesul de polimerizare are o perioadă de inducție de 7 zile după care viscozitatea mediului de reacție crește brusc ajungînd repede la consistența unui gel. Reacția este foarte mult accelerată prin iradiere cu lumină ultravioletă. Măsurători cu caracter cantitativ asupra desfășurării procesului de polimerizare în aceste condiții sînt în curs de efectuare.

Introducerea în mediul de reacție în care a avut loc interacțiunea dintre WCl_6 și ciclopentenă după o perioadă de timp necesară apariției speciilor de W^{3+} a unor cantități catalitice de apă are ca efect polimerizarea rapidă a cicloolefinelor (fig. 10).

În același timp randamentul în polimer scade odată cu mărirea raportului H_2O:W (fig. 11). Caracterul contradictoriu al acestor rezultate este probabil legat de efectul dublu pe care îl are apa asupra formării și dezactivării centrilor catalitici. Dacă admitem că în anumite proporții apa acționează ca un activator al reacției

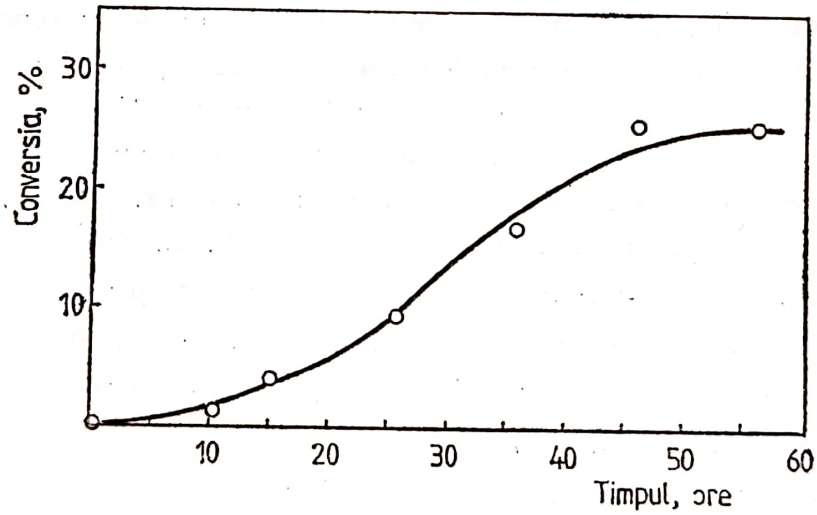


Fig. 10. —Dependența conversiei de timpul precontactării ciclopentenei și WCl_6 la polimerizarea inițiată cu urme de apă.

de polimerizare dar că în exces provoacă dezactivarea centrilor de reacție, atunci variația randamentului în funcție de raportul H_2O:W ar trebui să fie redată de o curbă cu maxim. Este foarte probabil că domeniul concentrațiilor de apă studiate de noi se află pe ramura descendentă a acestei curbe. Ipoteza este întărită și de faptul

Scanned with OKEN Scanner

că la polimerizare participă un număr mult mai redus de centri decît cei introduşi în sistem sub formă de halogenură de W şi anume doar cei existenţi în faza lichidă ca specii de W^{3+}. Prin urmare raportul H_2O:W real este cu mult mai mare decît cel care rezultă din dozarea reactanţilor.

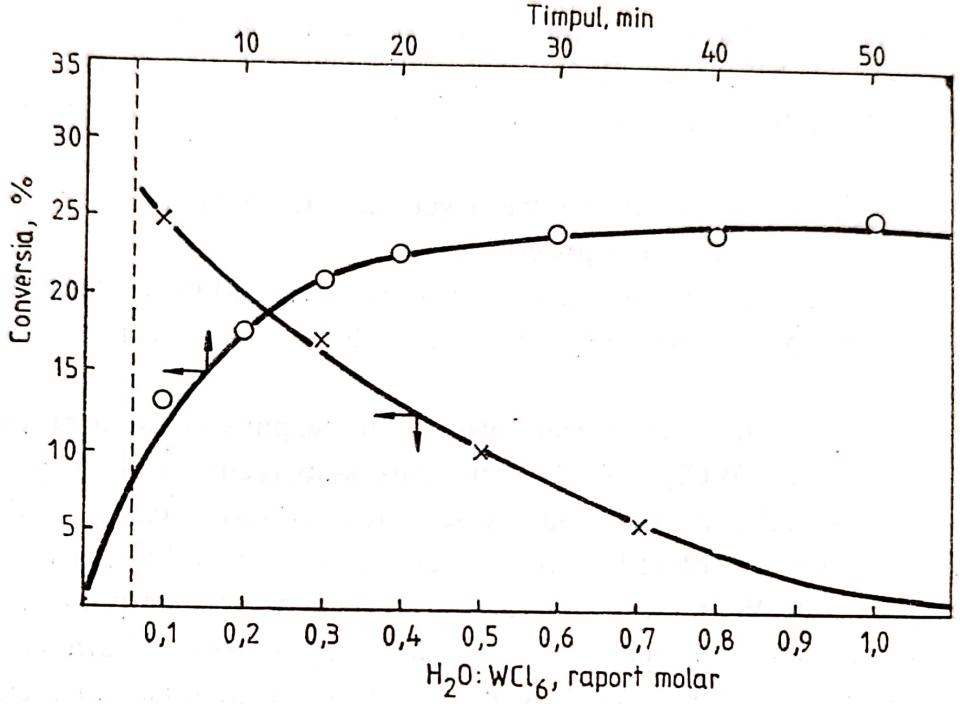


Fig. 11. — Influenţa raportului H_2O: W asupra conversiei (×) şi dependenţa acesteia faţă de timpul de reacţie (○).

× — WCl_6 = 0,08 g; ciclopentenă = 15 ml; timp de contact WCl_6 — ciclopentenă = 52 ore.

○ — WCl_6 = 0,08 g; ciclopentenă = 15 ml; timp de contact WCl_6 — ciclopentenă = 52 ore. H_2O: WCl_6 = 0,1.

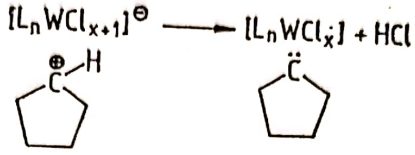
Este greu de precizat cum are loc iniţierea în aceste trei cazuri (la stocare îndelungată, pe cale fotochimică, la activare cu apă) sau dacă între ele există puncte comune.

Ipoteza pe care o facem este sugerată de rezultatele obţinute anterior, şi se sprijină pe faptul că numai unele din speciile de valenţă redusă ale W au capacitatea de a forma complecşi carbenici.

Speciile cu valenţă superioară produc dimerizarea ciclopentenei şi izomerizarea dimerilor, aşa cum a fost arătat mai sus. În momentul în care prin continuarea proceselor de reducere apar specii de W capabile de a forma complecşi metalocarbenici, atunci carbocationul format de la ciclopentenă poate elimina un proton

Scanned with OKEN Scanner

din poziția α transformîndu-se într-o specie metalo-carbenică.



(22)

Este probabil că radiația luminoasă accelerează atît procesul de reducere cît și această reacție de eliminare. Rolul apei este probabil acela de a pune rapid în libertate acid clorhidric activator în procesul cationic. Aici apar următoarele întrebări:

— de ce este nevoie de apă pentru a genera acid clorhidric cînd acesta apare în mediu, în urma reacțiilor de reducere?

— dacă admitem că acesta s-a consumat prin adiție la dubla legătură a cicloolefinei atunci prin metoda spectrometriei de masă de ce nu a fost detectat clorciclopentanul?

În momentul de față nu putem formula un răspuns sigur. S-ar putea ca la timpii de contact între WCl_6 și CP pentru care s-au făcut analizele prin spectrometrie de masă, clorciclopentanul să nu se fi format într-o cantitate detectabilă.

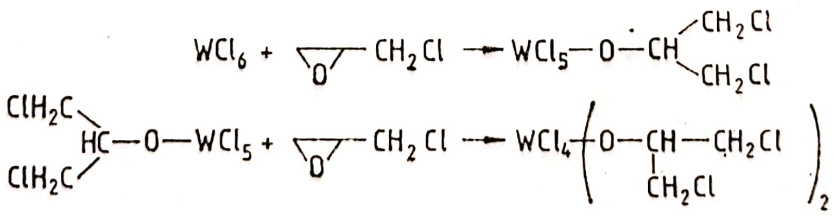
Este de asemenea probabil că rolul apei constă în introducerea oxigenului ca ligand al atomului de W în stare redusă, mai activ în reacția de polimerizare.

Influența activatoare a apei și a oxigenului asupra polimerizării ciclopentenei în prezența sistemului catalitic WCl_6-Si $(C_3H_5)_3$ a fost evidențiată în lucrarea [61]. În toate aceste cazuri polimerul obținut a avut un conținut foarte ridicat în gel (uneori pînă la 80%), ceea ce demonstrează ponderea ridicată a proceselor cationice.

Studiul cinetic al reacției de polimerizare a ciclopentenei cu diferite sisteme catalitice a pus în evidență influența decisivă pe care o are cel de al treilea component asupra activității catalizatorului și asupra masei moleculare a polimerului.

Polimerizarea cu sistemul WCl_6-$Al(iBu)_3$ este caracterizată prin reacții de dezactivare intense. Cinetica procesului este complexă, reacția de încetare neputînd fi descrisă ca un proces de ordinul I sau de ordinul II (fig. 12 și 13).

Așa cum se arată în lucrarea [9], reacția dintre epiclorhidrină și hexaclorura de wolfram se desfășoară conform schemei:



(23)

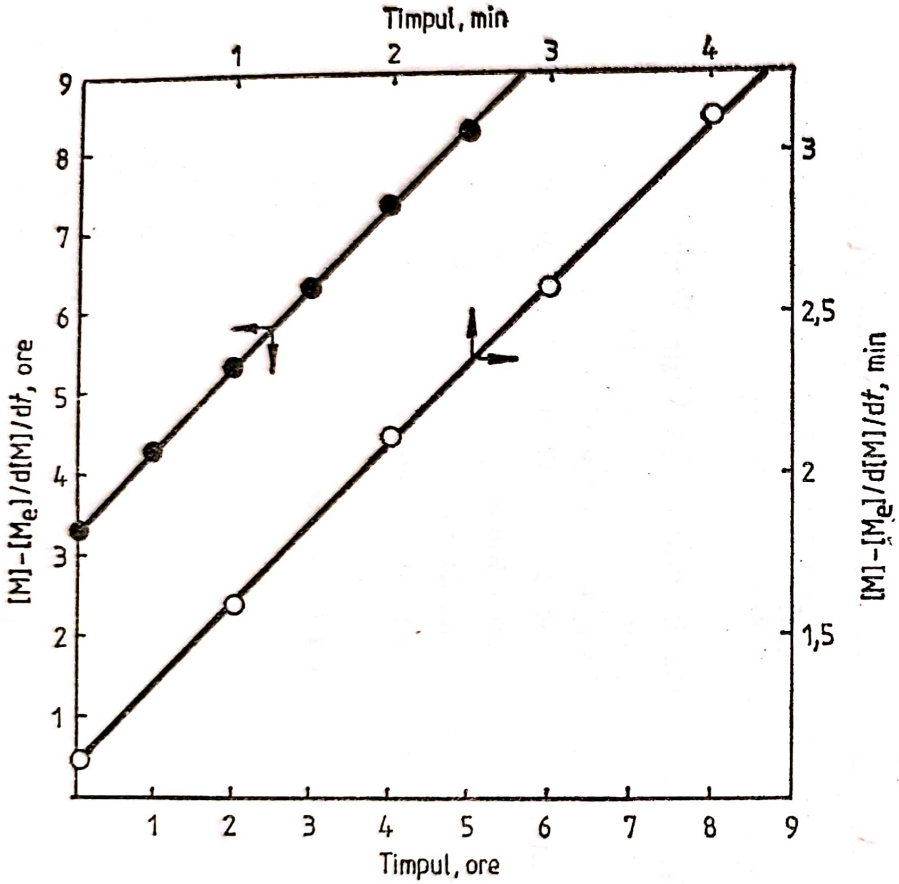


Fig. 12. — Diagrama $[M-Me]/dM/dt$ în funcție de timp, la polimerizarea ciclopentenei cu deschidere de ciclu.

○ — activator = epiclorhidrină (ECH); ciclopentenă = 3,43 mol·l^{-1}; $WCl_6 = 1{,}2\times10^{-3}$ mol·l^{-1}; Al: W = 1,3; ECH: W = 1.

● activator = cloranil (CL); ciclopentenă = 2,3 mol·l^{-1}; $WCl_6 = 1{,}2\times10^{-3}$ mol·l^{-1}; Al: W = 1,3; CL: W = 1.

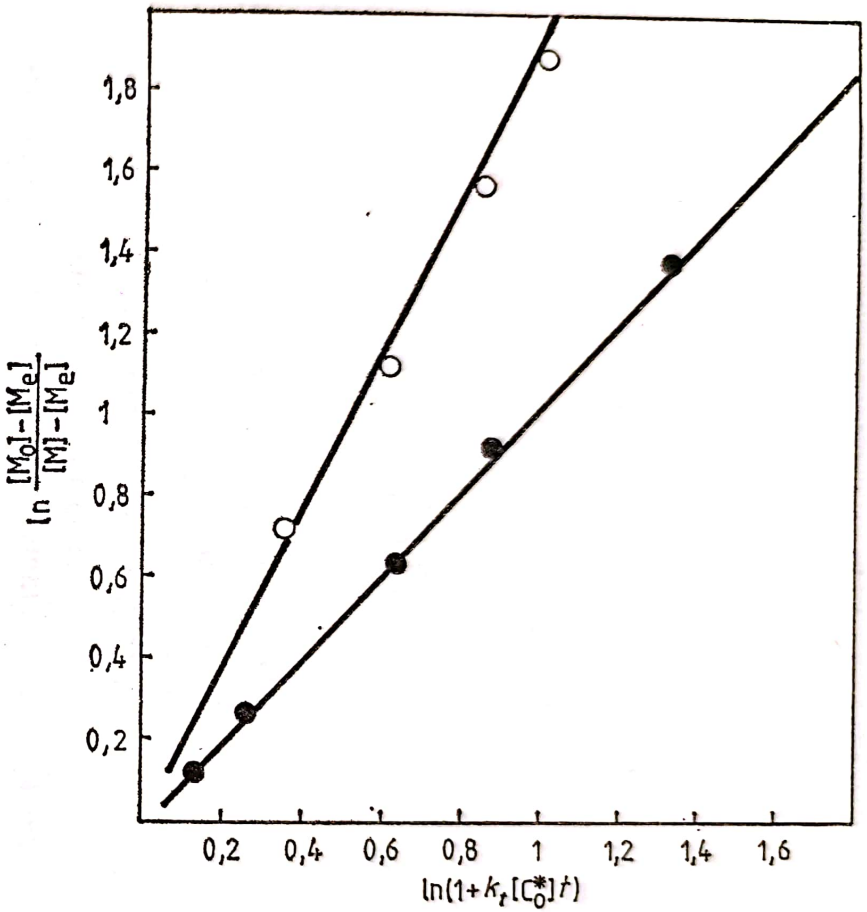


Fig. 13. — Diagrama $\ln \frac{[M_0]-[M_e]}{[M]-[M_e]}$ în funcție de $\ln(1+k_t[C_0^*]t)$ pentru polimerizarea cu deschidere de inel a ciclopentenei. ○ — activator = epiclorhidrină; ciclopentenă = 3,43 mol·l^{-1}; $WCl_6 = 1{,}2\times10^{-3}$ mol·l^{-1}; Al: W = 1,3; ECH: W = 1. ● — activator = cloranil; ciclopentenă = 2,3 mol·l^{-1}; $WCl_6 = 1{,}2\times10^{-3}$ mol·l^{-1}; Al: W = 1,3; CL: W = 1.

Scanned with OKEN Scanner

Produsul rezultat prin înlocuirea Cl cu două grupe alcoxi este stabil în absența aerului și a umidității. Introducerea epiclorhidrinei în calitate de component catalitic are ca efect scăderea drastică a intensității reacțiilor de dezactivare, dispariția în timp a centrilor activi evoluînd ca un proces de ordinul II în raport cu concentrația acestora [55].

Evoluția în timp a procesului este redată de legi simple:

$$\frac{[M]-[M_e]}{\frac{d[M]}{dt}} = \frac{1}{k_{cr}[C_0^*]} + \frac{k_t}{k_{cr}}t, \tag{24}$$

$$\ln\frac{[M_0]-[M_e]}{[M]-[M_e]} = \frac{k_{cr}}{k_t}\ln(1 + k_t[C_0^*]t). \tag{24a}$$

în care $[M_0]$ este concentrația inițială de monomer, $[M_e]$ concentrația de monomer la echilibru, $[M]$ concentrația de monomer la un moment dat, $[C_0^*]$ concentrația inițială de centri activi, iar k_{cr} și k_t constantele vitezelor de creștere și de terminare, în perfectă concordanță cu datele experimentale.

Înlocuirea a doi atomi de clor în molecula WCl_6 cu o grupare $-\left[O-CH\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right]_2$ este însoțită de o modificare foarte însemnată a activității componentului de W. Contactarea îndelungată a $Cl_4-W-\left[O-CH\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right]_2$ cu ciclopentena nu mai este însoțită de reducerea W și în același timp în mediul de reacție nu se mai găsesc nici unul din compușii care apăreau în urma reacțiilor de dimerizare și de izomerizare cationică.

Reacția de terminare în polimerizarea cu deschidere de inel a cicloolefinelor se realizează cel mai probabil printr-un proces monomolecular [62].

$$\sim\!\!\sim CH_2-CH{:}\,WCl_n \rightarrow \sim\!\!\sim CH=CH_2 + WCl_n \tag{25}$$

$$2 \sim\!\!\sim CH{:}\,WCl_n \rightarrow \sim\!\!\sim CH_2Cl + WCl_{n-1} \tag{26}$$

Acest mod de încetare nu este singurul. Așa se explică de ce în polimerizarea ciclopentenei catalizată de sistemul WCl_6-$Al(iBu)_3$ dezactivarea centrilor activi nu poate fi descrisă nici ca reacție de ordinul I nici de ordinul II, ambele operînd concomitent.

Scanned with OKEN Scanner

Introducerea ca ligand a grupei $-\left[-O-CH\begin{matrix}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{matrix}\right]_2$ are probabil ca efect diminuarea foarte mare a ponderii reacției (25), întreruperea lanțului putînd fi reprezentată în acest caz ca un proces bimolecular:

$$2 \sim CH{:}\,WX_n \rightarrow \sim CH{=}CH_2 + 2\ WX_n \qquad (27)$$

Introducerea cloranilului în calitate de activator are ca efect o creștere foarte mare a vitezei de reacție fără însă a conferi o stabilitate deosebită centrilor de reacție. În limita erorilor experimentale dispariția în timp a centrilor activi se înscrie în aceeași lege de ordinul II ca și în cazul în care activatorul este epiclorhidrina (tabelul 2).

Tabelul 2

Activator	$\frac{1}{k_{cr}[C_0^*]}$	$\frac{k_t}{k_{cr}}$	$M_n \times 10^{-5}$
Epiclorhidrină	198	1	4,5
Cloranil	1,1	0,5	8,4

Din compararea valorilor maselor moleculare ale polialchenamerilor obținuți în stadiile inițiale ale reacției precum și a mărimilor $1/k_{cr}[C_0^*]$ și k_t/k_{cr} mărimi care caracterizează cinetica procesului rezultă următoarele: creșterea extraordinară a vitezei de reacție în cazul folosirii cloranilului în calitate de activator se face pe seama constantei de viteză a reacției de propagare și nu a concentrației de centri activi.

Valorile apropiate pentru rapoartele k_t/k_{cr} arată că în sistemele cu cloranil creșterea reactivității centrului în reacția de polimerizare este însoțită de o intensificare a proceselor de întrerupere prin reacții bimoleculare.

Masa moleculară ridicată inițial ca valoare scade rapid în timp (fig. 14).

Aceste diferențieri arată că epiclorhidrina și cloranilul acționează diferit în calitate de activator în polimerizarea cu deschidere de inel a ciclopentenei. Reacția WCl_6 cu cloranilul nu a fost studiată, se știe însă că unele combinații ale metalelor tranziționale formează cu chinonele complecși de tip π [63]. Stabilitatea acestor complecși depinde de natura metalului, a chinonei și a celorlalți liganzi ai metalului tranzițional.

Produsul reacției dintre WCl_6 și cloranil în ciclohexan este total inactiv în polimerizare după 24 de ore de stocare. Datorită caracterului său electronoacceptor, cloranilul produce o scădere a densității de electroni la atomul de metal central prin aceasta favorizînd reacția de complexare cu cicloolefina. Admițînd că etapa de complexare este determinantă de viteză se poate înțelege creșterea vitezei de reacție în prezența cloranilului în calitate de activator.

Scanned with OKEN Scanner

Creşterea capacităţii de complexare cu dubla legătură merge paralel cu mărirea intensităţii proceselor de scindare intra- şi intermoleculare. În aceste cazuri este de aşteptat scăderea în timp a valorii maselor moleculare ceea ce se şi observă experimental confirmînd ipoteza făcută.

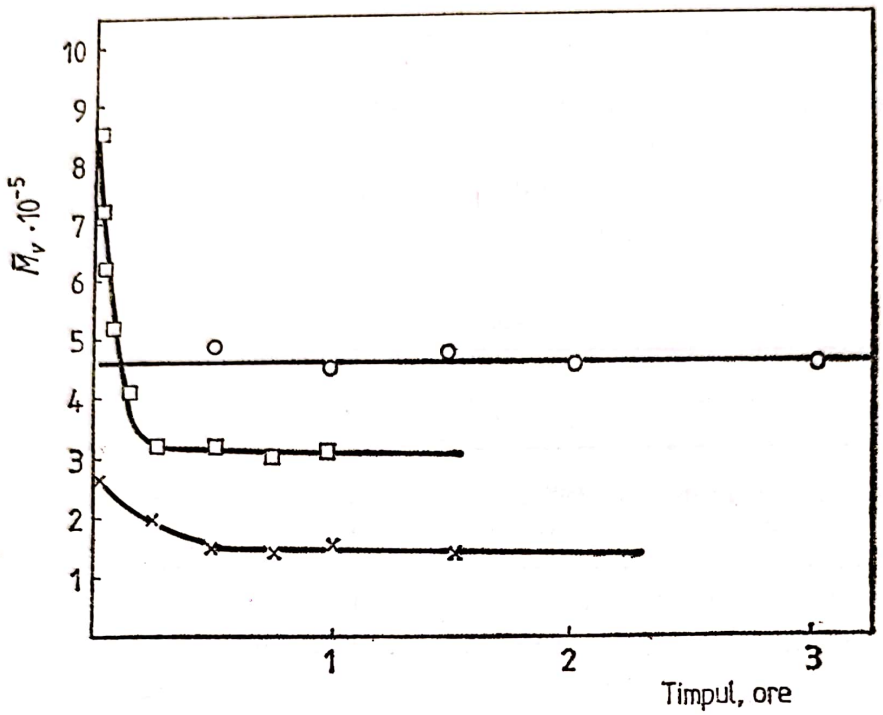
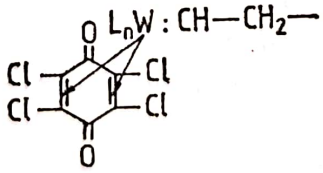


Fig. 14. — Influenţa naturii activatorului în timp asupra masei moleculare a polimerului obţinut la polimerizarea ciclopentenei în prezenţa sistemului catalitic WCl_6-$AliBu_3$-activator.
ciclopentenă = 3,43 mol·l^{-1}; WCl_6 = 1,2×10^{-3} mol·l^{-1}.
Al: W = 1,3; T = 0°C;
× — în absenţa activatorului;
○ — activator = ECH; ECH: W = 1.
ciclopentenă = 2,3 mol·l^{-1}; WCl_6 = 1,2× 10^{-3} mol·l^{-1};
□ — activator = cloranil; CL: W = 1.

Înlocuirea cloranilului cu liganzi alcoxidici are ca efect diminuarea vitezei de reacţie, creşterea stabilităţii centrului activ şi mărirea valorii maselor moleculare.



(28)

Aceste rezultate evidenţiază faptul că în sistemul de polimerizare carbena poate apărea pe diferite căi. Formarea centrului activ este legată de existenţa speciilor de W în stare inferioară de valenţă care să capteze şi să stabilizeze carbena.

De asemenea un rol deosebit îl are complexarea olefinei cu metalul tranziţional din centrul de reacţie.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. H. S. Eleuterio, **U.S.**, 3.074.118 (1957).
2. G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Natta, L. Porri, *Makromol. Chem.*, **56**, 224 (1962).
3. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, G. Motroni, *Makromol. Chem.*, **69**, 163 (1963).
4. G. Dall'Asta, G. Carella, **Brit.**, 1.062.367. *Chem. Abstr.* **66**, 19005 (1967).
5. G. Dall'Asta, G. Motroni, G. Carella, **Fr.**, 1.545.643. *Chem. Abstr.*, **71** 13733 (1969).
6. P. Günther, *Angew. Makromol. Chem.*, **14**, 87 (1970).
7. G. Pampus, J. Witte, **Ger. Offen**, 1.770.143., (1968).
8. G. Pampus, J. Witte, M. Hoffman, **Ger. Offen**, 1.954.092., (1969).
9. P. Günther et al., *Angew. Makromol. Chem.*, **16/17**, 27 (1971).
10. W. Oberkirch, P. Günther, G. Pampus, **Ger. Offen.**, 1.957.025 (1971); *Chem. Abstr.*, **75**, 3761i (1972).
11. K. J. Ivin, G. Lapienis, J. J. Rooney, *Polymer*, **21**, 436 (1980).
12. N. Calderon, E. A. Ofstead, W. H. Judy, *J. Polym. Sci. A*, 1, **5**, 2209 (1967).
13. C.P.C. Bradshaw, **Brit.**, 1.252.799, (1971), *Chem. Abstr.*, **76**, 60726 (1972).
14. L. M. Vardanyan et al., *Doklad. Akad. Nauk. SSSR*, **207**, 345 (1972).
15. T. J. Katz, J. Mc. Ginnis, C. Altus, *J. Amer. Chem. Soc* ., **98**, 606 (1966).
16. G. Dall'Asta, A. *Polym. Sci.*, *A—1*, **6**, 2397 (1968).
17. K. Nutzel, K. Dinges, F. Haas, **Ger. Offen**, 1.720.797, (1968), *Chem. Abstr.*, **72**, 79656 (1970).
18. N. Calderon, **U.S.** 31932.373, (1976), *Chem. Abstr.* **84**, 106843 (1976).
19. N. Calderon, **U.S.** 3.597.406, (1971), *Chem. Abstr.*, **75**, 141573 (1971).
20. F. W. Michelotti, W. P. Keaveney, *J. Polym. Sci.*, *A* **3**, 895 (1965).
21. K. F. Castner, N. Calderon, *J. Mol. Catalysis*, **15**, 47 (1982).
22. T. Veshima, S. Kobayashi, M. Matsuoka, **Ger. Offen**, 2.316.087, *Chem. Abstr.*, **80**, 83932 (1974).
23. T. Veshima, J. Tanaka, S. Kobayashi, **Japan Kokai**, 75 128.799, (1975), *Chem. Abstr.*, **84**, 90770 (1976).
24. Y. Kobayashi, T. Veshima, S. Kobayashi, **Japan Kokai**, 77 26.599 (1977), *Chem. Abstr.*, **87**, 40076 (1977); 77 42.600, *Chem. Abstr.*, **87**, 53860 (1977); 77 45698, *Chem. Abstr.*, **87**, 53875 (1977); 77 44.899, *Chem. Abstr.*, **87**, 53857 (1977).
25. E. A. Ofstead, N. Calderon, *Makromol. Chem.*, **154**, 21 (1972).
26. V. Drăguţan, A. T. Balaban, M. Dimonie, „Metateza olefinelor şi polim erizara prin deschidere de inel a cicloolefinelor", Edit. Academiei, Bucureşti, 1981.
27. K. W. Scott et al., *Adv. Chem. Ser.*, **91**, 399 (1969).
28. H. Höcker, W. Rieman, K. Riebel, Z. Szentivanyi, *Makromol. Chem.*, **177**, 1707 (1976).
29. H. Höcker, I. Reif, W. Rieman, K. Riebel, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, **96**, M 47 (1977)
30. H. Höcker, W. Rieman, L. Reif, K. Riebel, *J. Mol. Catalysis*, **8**, 191 (1980).
31. L. Reif, H. Höcker, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **2**, 183 (1981).
32. G. Dall'Asta, *Makromol. Chem.*, **154** 1, (1972).
33. G. Dall'Asta, G. Motroni, *Eur. Polym. J.*, **7**, 707 (1971).
34. G. Dall'Asta, G. Motroni, *Angew. Makromol. Chem.*, **16/17**, 51 (1971).
35. W. L. Truet, D. R. Johnson, I, M. Robinson, B. A. Montague, *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 2337 (1960).
36. W. A. Kormer, I, A. Poletayeva, L. T. Yufa, *J. Polym. Sci. A-1*, **10**, 251 (1972).
37. C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, *J. Catalysis*, **7**, 269 (1967).

Scanned with OKEN Scanner

38. K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. P. Ward, *Adv. Chem. Ser.*, **91**, 399 (1969).
39. B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, T. G. Golenko, Yu. Korshak, E. I. Tinyakova, *Eur. Polym., J.*, **10**, 901 (1974).
40. J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol Chem.*, **141**, 161 (1970).
41. B. A. Dolgoplosk, H. L. Makovetsky, E. I. Tinyakova, *Vys. Soed., A*, **13**, 1287 (1971).
42. H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1600 (1950).
43. K. L. Makovetsky, L. I. Redkina, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **231**, 143 (1976).
44. T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 4251.
45. R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **3**, 170 (1964).
46. B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, E. I. Tyniakova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **202**, 871 (1972).
47. T. G. Golenko, B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, I. A. Ostrovskaya, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, **220**, 863 (1975).
48. Wang to Sung B. A. Dolgoplosk, B. L. Erusalinsky, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, OKhN*, **1960** 469.
49. V. A. Kropachev, B. A. Dolgoplosk, N. M. Geuer, M. N. Zelenina, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, OKhN*, **1960**, 1044.
50. V. M. Zgonnik, O. A. Kropachev, N. I. Nikolaev, B. A. Dolgoplosk, *Izv. Akad. Nauk, SSSR*, **1960**, 2157.
51. I L. Kershenbaum, K. L. Makovetsky, B. A. Dolgoplosk, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, OKhN* **1973**, 1170.
52. I. A. Oreshkin, K. L. Makovetsky, B. A. Dolgoplosk, E. I. Tyniakova, *Vysokomol, Soed. B*, **55**, 1911 (1977).
53. B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, Yu. V. Korshak, I. A. Oreshkin, E. I. Tinyakova, V. A, Yakovlev, *Vys. Soed. A.* 2464 (1977).
54. I. A. Oreshkin, L. I. Redkina, I. L. Kershenbaum, G. M. Chernenko, K. L. Makovetsky, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Kim.* **1977**, 2566; *Eur. Polym. J.*, **13**, 447 (1977).
55. E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, București, 1981, p. 100.
56. A. J. Amass, C. N. Tuck, *Eur. Polym. J.*, **14**, 817 (1978).
57. „La resonance paramagnetique electronique", Dunod, Paris, 1967.
58. G. H. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4819 (1969).
59. A. M. Sapiro, Yu, V. Korshak, M. A. Tlenkopachev, B. A. Dolgoplosk, *Doklad. Akad. Nauk. SSSR*, **248**, 5, 1173 (1979).
60. A. J. Amass, T. A. Mc Gourtey, *Eur. Polym., J.*, **16**, 235 (1979).
61. N. J. Pakuro, K. L. Makovetsky, A. P. Gantmacher, B. A. Dolgoplosk, *Izv. Akad. Nauk, SSSR*, **1982**, *3*, 509.
62. E. O. Fisher, W. Held, *J. Organomet. Chem.*, **112**, C 59 (1976).
63. A. N. Mesneyanov, K. A. Kotschekova, „Metod elemento organitceskoin himii", Edit. Nauka, 1975.

Scanned with OKEN Scanner

LUCRĂRI DE PERFECȚIONARE A TEHNOLOGIEI DE SINTEZĂ ȘI DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A CALITĂȚII *cis*-1,4-POLIBUTADIENEI *)

ELENA CEAUȘESCU, VICTORIA FIEROIU, EUGENIA SIMIONESCU,
ELENA GRUBER, CORNELIA PIROJOC, ANTOANETA ANTON,
C. ION, H. MICU

Cauciucul *cis*-1,4-polibutadienic prezintă proprietăți remarcabile în privința rezistenței la abraziune, histerezisului, rezistenței la formarea crăpăturilor și la explozii rezistenței la îmbătrînire termică, elasticitate bună la temperaturi scăzute, fiind superior cauciucului natural sub aceste aspecte.

De asemenea, este compatibil cu alte cauciucuri — cauciuc natural, poliizoprenic, butadien-stirenic — și are capacitate de extindere cu proporții mari de ulei și umplutură.

Pe lîngă aceste multiple calități, cauciucul *cis*-1,4-polibutadienic prezintă un inconvenient, și anume, o prelucrabilitate nesatisfăcătoare. De aceea, lucrările ulterioare elaborării tehnologiei de sinteză au avut drept scop principal îmbunătățirea calității produsului în această direcție. Totodată, preocupările noastre s-au orientat și spre perfecționarea tehnologiei și diversificarea sortimentelor.

Îmbunătățirea calității produsului

După cum se cunoaște, caracteristicile tehnologice ale unui polimer sînt determinate de parametrii săi moleculari, și anume: masa moleculară, ramificarea și distribuția maselor moleculare [1]. Polimerii obținuți cu sisteme catalitice pe bază de titan se caracterizează printr-o distribuție relativ îngustă ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1{,}5-2$), fapt care

*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 29—30 ianuarie 1982.

Scanned with OKEN Scanner

îngreunează prelucrarea. Lărgirea distribuției se poate realiza pe două căi și anume:

— amestecarea a doi sau mai mulți polimeri cu mase moleculare diferite, mici și mari, pe valț sau în fază de soluție [2—5];

— realizarea polimerizării în două etape, prin introducerea în trepte fie a monomerului, fie a catalizatorului [6].

În lucrările de laborator și în fază pilot s-au cercetat ambele posibilități de lărgire a distribuției.

În cazul primei variante, lucrările au permis elaborarea unui model matematic pe baza căruia, în domeniul studiat, se pot obține amestecuri de polibutadienă cu viscozitate Mooney dorită și cu distribuția maselor moleculare (DMM) lărgită, plecînd de la soluții de polimeri cu diverse viscozități Mooney.

În tabelul 1 sînt prezentate valorile indicatorilor fizico-chimici pentru doi polimeri obținuți prin amestecare, comparativ cu cei obținuți direct din sinteză.

Tabelul 1

Valorile indicatorilor fizico-chimici pentru doi polimeri obținuți prin amestecare, comparativ cu cei obținuți direct din sinteză

Polimer	PBA_1	PB_1	PBA_2	PB_2
Metoda de obținere	amestec	sinteză	amestec	sinteză
Viscozitate Mooney $ML(1+4)100°C$	44	45	56	57
η_{inh}, $dl \cdot g^{-1}$	2,33	2,28	2,50	2,60
Gel, %	1,0	urme	0,7	urme
Microstructură, %				
cis-1,4	91,2	90,8	91,4	91,8
trans-1,4	3,7	4,2	3,6	3,0
vinil-1,2	5,1	5,0	5,0	5,1
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$*)	3,6	3,2	3,05	2,0
DMM(fig. 1 și 2)	1	1	2	2

*) Valorile indicelui de polidispersie au fost calculate din curba de distribuție a maselor moleculare obținută prin viteza de sedimentare în ultracentrifugă.

În figurile 1 și 2 sînt prezentate curbele DMM. Se observă că polimerii obținuți prin amestecare au un grad de polidispersie mai mare, iar distribuția este bimodală, caracteristici care se reflectă în comportarea tehnologică a polimerului: timpii de înglobare ai negrului de fum sînt mai mici, în timp ce indicatorii fizico-mecanici sînt la același nivel cu ai polimerilor obținuți direct din sinteză. Această soluție tehnologică prezintă un avantaj suplimentar și anume permite valorificarea eventualelor șarje neconforme rezultate în procesul de fabricație.

Scanned with OKEN Scanner

O altă posibilitate de lărgire a distribuției constă în introducerea monomerului sau catalizatorului în două sau mai multe etape în reacția de sinteză. Am efectuat lucrări prin introducerea monomerului în trepte, aceasta fiind o variantă tehnologică mai ușor de realizat. Proprietățile polimerului, în special distribuția, sînt

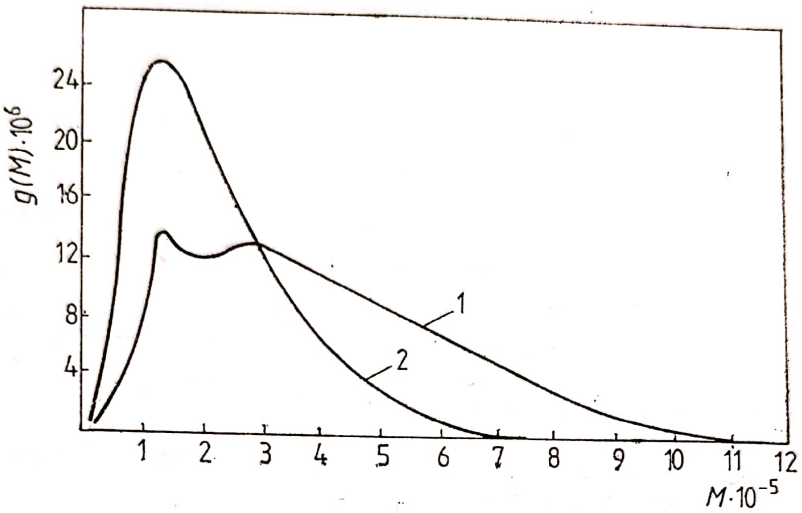


Fig. 1. — Curba de distribuție a maselor moleculare pentru proba (*1*), obținută prin amestecare, comparativ cu cea a probei (*2*), obținută direct din sinteză.

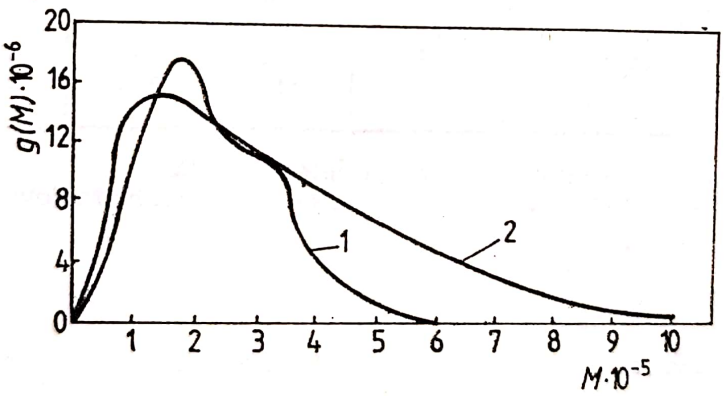


Fig. 2. — Curba de distribuție a maselor moleculare pentru proba (*1*), obținută prin amestecare, comparativ cu cea a probei (*2*), obținută direct din sinteză.

influențate de gradul de conversie a monomerului la care are loc introducerea celei de a doua porții de monomer. Experiența a dovedit că introducerea celei de a doua porții la o conversie de 40—50% dă cele mai bune rezultate.

În tabelul 2 sînt prezentate caracteristicile de prelucrare a cauciucului cu diverși indici de polidispersie. Datele de prelucrabilitate indică o comportare mai

Scanned with OKEN Scanner

bună a polimerului rezultat prin introducerea monomerului în trepte, față de cel obținut prin sinteză într-o singură treaptă. Lărgirea distribuției permite, în plus, chiar o extindere a intervalului de viscozități Mooney (impus 40—50), întrucît polimerul cu ML = 55, dar cu un indice de polidispersie mare ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 3 - 3{,}5$), prezintă o prelucrabilitate satisfăcătoare.

Tabelul 2

Caracteristicile de prelucrare a cauciucului cu diverși indici de polidispersie

	PB_1 [1]	PB_2 [2]	PB_3 [2]
Indice de polidispersie, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1,86	2,40	3,13
Viscozitate Mooney, $ML(1+4)$ 100°C	44	46	55,5
Distanța critică la valț, mm	0,5	0,5	0,5
Plastograful Brabender			
— Moment maxim, g.f.	2750	2700	2950
— Timp înglobare negru de fum, min	20	17	13
— Lățimea benzii în minutul 20, cm	3,5	4,5	2,5
— Temperatura de evacuare, °C	130	138	130
— Indice de prelucrare, λ [3]	0,13	0,14	0,11
— Aspect la evacuare	omogen	omogen	omogen
Extruder Garvey la Brabender			
— Viteză extrudere, $g \cdot min^{-1}$	26,6	27,5	26,09
— Nota Garvey	11,0	12,0	12,0

[1] Polimer obținut prin sinteza într-o treaptă.
[2] Polimer rezultat prin introducerea monomerului în două trepte.
[3] $\lambda = \dfrac{M_{max} - M_{min}}{2(M_{max} + M_{min})}$,

în care M reprezintă moment de forfecare.

Perfecționarea tehnologiei

Lucrările de cercetare privind perfecționarea tehnologiei au fost orientate spre studierea posibilităților de eliminare a unor faze din proces mari consumatoare de energie, reducerea consumurilor specifice de materii prime, precum și lărgirea gamei de antioxidanți folosiți la stabilizarea polimerului, și de agenți activi de suprafață utilizați la separarea polimerului din soluție.

Scanned with OKEN Scanner

Dintre fazele tehnologice mari consumatoare de energie putem cita spălarea soluției de polimer și recuperarea agentului de dezactivare din apele de spălare. În scopul reducerii consumurilor energetice s-au făcut cercetări pentru înlocuirea metanolului cu alte substanțe dezactivatoare, care să nu necesite îndepărtarea din soluția de polimer. În acest sens au fost folosite ca dezactivatori soluțiile apoase de hidroxid de potasiu și borax. În tabelul 3 sînt prezentate valorile indicatorilor de pierderi la îmbătrînire, cunoscut fiind că produsele de dezactivare ale sistemului catalitic influențează stabilitatea polimerului.

Tabelul 3

Indicatori de pierderi la îmbătrînire ai cauciucului *cis*-1,4-polibutadienic

	Mostra de referință	PB_1 [1]	PB_2 [2]	PB_3 [3]
Pierderi la îmbătrînire termică la 100°C, %, după:				
48 ore: — rezistență la rupere	19,6	16,0	19,0	16,0
— alungire la rupere	33,0	31,0	32,0	31,0
72 ore: — rezistență la rupere	27,0	27,0	18,0	16,0
— alungire la rupere	42,5	39,0	40,0	30,0
120 ore: — rezistență la rupere	53,5	31,5	42,0	40,0
— alungire la rupere	61,0	37,8	55,0	51,0
Îmbătrînire la Feutron (72 ore; 70°C; 95%HR; IR; UV)				
— rezistență la rupere	12,0	0,0	6,0	5,0
— alungire la rupere	10,0	2,6	9,0	8,0
Îmbătrînire la oxigen (24 ore; 100°C; 10 atm)				
— rezistență la rupere	17,0	9,0	17,0	17,0
— alungire la rupere	18,0	11,0	12,0	13,0
Indice de relaxare (72 ore; 120°C)	17,5	9,0	10,8	13,1

[1] *cis*-1,4-Polibutadienă dezactivată cu metanol și spălată.
[2] *cis*-1,4-Polibutadienă dezactivată cu soluție apoasă de KOH.
[3] *cis*-1,4-Polibutadienă dezactivată cu soluție apoasă de borax.

După cum rezultă din datele prezentate în tabel, rezistența la îmbătrînire a probelor din care nu au fost îndepărtate reziduurile catalitice este mai mică decît a probei spălate, dar comparabilă și în unele cazuri superioară cu a mostrei de referință.

Anvelopele în compoziția cărora intră aceste cauciucuri au prezentat o comportare, la rulajul forțat și natural, similară și comparabilă cu a anvelopelor din cauciucul de referință.

Scanned with OKEN Scanner

Aceste rezultate confirmă posibilitatea eliminării fazei de spălare, fază mare consumatoare de energie, în plus, prezintă avantajul că nu mai este necesară recuperarea agentului de dezactivare din apele de spălare.

În tehnologia elaborată inițial, complexul catalitic se prepara în absența monomerului (precomplexare). În urma lucrărilor în fază pilot s-a constatat însă o scădere în timp a activității complexului catalitic (după 8—10 ore) ceea ce a determinat o variație a masei moleculare, de aceea cercetările ulterioare au fost orientate spre varianta preparării complexului în prezența monomerului. Rezultatele obținute prin prepararea *in situ* a complexului catalitic indică o omogenitate a polimerului și, în plus, a existat posibilitatea reducerii consumurilor specifice de catalizator ca urmare a creșterii activității lui. Acest mod de preparare a catalizatorului prezintă avantaje economice și tehnologice prin eliminarea unei faze și obținerea unei flexibilități în variația rapoartelor componentelor catalitice.

O serie de lucrări au avut drept scop lărgirea gamei de antioxidanți folosiți la stabilizarea polimerului și de agenți activi de suprafață utilizați la separarea polimerului din soluție.

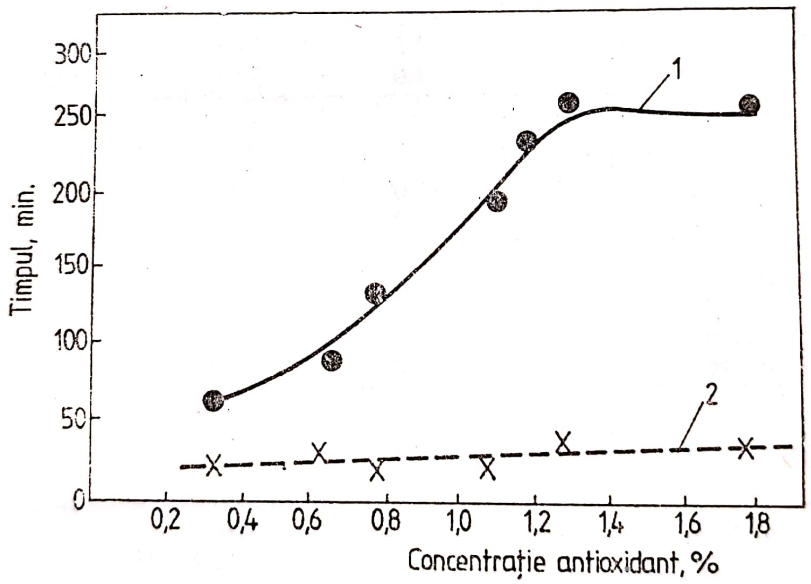


Fig. 3.—Variația perioadei de inducție la oxidare, $\tau_{130°C}$, funcție de concentrația de antioxidant.
(*1*) PB + Vixid 354; (*2*) PB + Topanol OC.

Antioxidantul testat, Vixid 354, s-a folosit pentru stabilizarea post-sinteză a cauciucului polibutadienic în domeniul de concentrație 0,3—1,8%. În figura 3 este prezentată variația perioadei de inducție la oxidare, $\tau_{130°C}$, funcție de concentrația de antioxidant, comparativ cu Topanolul OC (produs din import folosit în mod curent la stabilizarea cauciucului). De asemenea, se observă o creștere marcantă

Scanned with OKEN Scanner

a perioadelor de inducție în cazul polimerului stabilizat cu Vixid 354 cu creșterea concentrației acestuia, în timp ce pentru polimerul stabilizat cu Topanol OC variația este foarte mică. De remarcat că perioada de inducție corespunzătoare polimerului stabilizat cu concentrația cea mai mică de Vixid 354 (0,3%) este mai mare decît oricare dintre valorile perioadelor de inducție ale polibutadienei stabilizate cu Topanol.

Tabelul 4

Comportarea la îmbătrînire în diferite condiții a compozițiilor conform STAS 8365/1969 cu proba de referință și mostre de *cis*-1,4-polibutadienă

	Mostra de referință	PB_1 [1]	PB_2 [2]	PB_3 [3]
Pierderi la îmbătrînire termică, 100°C, %, după:				
48 ore: — rezistență la rupere	25	25	15	31
— alungire la rupere	44	43	45	48
72 ore: — rezistență la rupere	35	32	19	36
— alungire la rupere	50	45	44	55
120 ore: — rezistență la rupere	48	43	29	47
— alungire la rupere	62	61	62	65
Pierderi la îmbătrînire la aparatul Xenotest, %				
— rezistență la rupere	13	9	0	10
— alungire la rupere	15	8	5	10

[1] Cauciuc polibutadienic stabilizat cu 0,5% Vixid 354.
[2] Cauciuc polibutadienic stabilizat cu 1,0% Vixid 354.
[3] Cauciuc polibutadienic stabilizat cu 1,0% Topanol OC.

În tabelul 4 este prezentată comportarea la îmbătrînire, în diferite condiții, a compozițiilor conform STAS 8365/1969 pe bază de polibutadienă stabilizată cu Vixid 354 și Topanol OC, comparativ cu mostra de referință. Pentru toate aceste probe rezistența la ozon (condiții: 50 ppm; 20%; 26°C) a fost aceeași și anume: crăpăturile au apărut după o oră, iar ruperea s-a produs după 31 ore.

Datele prezentate au permis următoarele concluzii : rezistența cea mai bună la îmbătrînire a prezentat-o proba stabilizată cu 1,0% Vixid 354 ; proba stabilizată cu 0,5% Vixid 354 a prezentat valori ale pierderii rezistenței și alungirii la rupere apropiate de ale probelor stabilizate cu 1% Topanol OC și cu mostra de referință. Se confirmă astfel posibilitatea utilizării produsului Vixid 354 pentru stabilizarea cauciucului polibutadienic.

La separarea polibutadienei din soluția de polimer prin antrenarea solventului cu vapori de apă s-a folosit ca agent activ de suprafață metilceluloza. S-au efectuat cercetări de laborator și pilot în vederea studierii posibilității de înlocuire a metil-

Scanned with OKEN Scanner

celulozei cu un alt agent activ de suprafață, care se fabrică în țară. Dintre agenții folosiți, rezultate comparabile cu cele ale metilcelulozei au prezentat alcoolul polivinilic și clorura de alchil (C_{13}) trietoxi-dimetil-benzilamoniu (Catiotim EB). În tabelul 5 sînt prezentate rezultatele obținute.

Tabelul 5

Influența diverșilor agenți activi de suprafață asupra procesului de separare a polibutadienei din soluție

Natura agentului de suprafață	g/100g cauciuc	Aspect particule de cauciuc	Volatile, %	Umiditate, %	Toluen, %	Cenușă, %
Metilceluloză	0,8	Particule de 2—3 mm, fără miros de toluen, nelipicioase	8,30	7,70	0,60	0,20
Clorură de alchil (C_{13}) trietoxi-dimetil-benzilamoniu (Catiotim EB)	0,8	Particule de 2—4 mm, fără miros de toluen, nelipicioase, identice cu cele cu metilceluloză	7,70	6,90	0,80	0,25
Alcool polivinilic	0,8	Particule de 3—5 mm, fără miros de toluen, nelipicioase	6,20	5,15	1,05	0,25
Alcool polivinilic	1,0	idem	8,95	8,10	0,85	0,30

Diversificarea sortimentelor

În scopul diversificării sortimentelor și reducerii costurilor, s-a studiat obținerea cauciucului polibutadienic extins cu ulei [7]. Polibutadiena extinsă cu ulei are, în general, aceleași domenii de utilizare ca și polibutadiena neextinsă, adică fabricarea de anvelope, articole tehnice, tălpi etc.

Prelucrabilitatea bună și costul redus al compoundului recomandă folosirea cauciucului polibutadienic extins cu ulei.

Indicatorii fizico-mecanici prezentați în tabelul 6 sînt la același nivel la probele extinse cu ulei, comparativ cu cauciucul de referință, ceea ce dovedește posibilitatea utilizării *cis*-1,4-polibutadienei extinse cu ulei înalt aromatic în industria de anvelope.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6

Indicatorii fizico-mecanici ai compoziției de coamă, la anvelope de turism, cu cauciuc *cis*-1,4-polibutadienic extins cu 37,5 părți ulei aromatic, comparativ cu cauciucul de referință

	Condiții de vulcanizare	Mostra de referință	PB extinsă
Vulcanizare la optim	15′ la 160°		
— modul la 300%, kgf·cm^{-2}		102	98
— rezistența la rupere, kgf·cm^{-2}		183	182
— alungirea la rupere, %		500	580
— rezistența la sfîșiere, kgf·cm^{-1}		71	69
— duritate, °Sh		62	62
Pierderi la abraziune, mm^3·cm^{-2}	25′ la 160°	143	139
Elasticitate statică Lüpke, %		43	41
Elasticitate dinamică mașina rotativă	30′ la 160°		
— rezilienţă, %		53,1	52,4
— unghi de pierdere, grade		43	41
Flexometrul Goodrich	25′ la 160°		
— temperatură, °C		54	55
— deformare remanentă (L), %		6,1	7
Flexiuni de Mattia, apariția fisurii la:	25′ la 160°		
— temperatura camerei, kcicli		300	300
— temperatura de 70°C, kcicli		97,8	100
propagarea fisurii la 10 kcicli			
— la temperatura camerei, mm		9	8,3
— la temperatura de 70°C, mm		5,3	4,7

În lucrarea de față au fost prezentate, pe scurt, direcțiile de cercetare parcurse în scopul rezolvării unor probleme legate de îmbunătățirea calității cauciucului *cis*-1,4-polibutadienic, perfecționarea tehnologiei în scopul reducerii consumurilor specifice de materiale și energetice, eliminării importurilor și diversificării sortimentelor.

BIBLIOGRAFIE

1. V. A. Krol, E. Z. Diner, V. A. Grechanovsky, *Kauchuk i Rezina*, *3*, 1 (1970).
2. E. Ceaușescu, V. Fieroiu, E. Simionescu, E. Arsenie, C. Pirojoc, C. Ion, V. Apostol, în: E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", București, Edit. Academiei, 1981, p. 401.
3. F. E. Kuperman, B. S. Turov, *Kauchuk i Rezina*, *8*, 3 (1971).
4. E. Z. Diner, V. A. Krol, *Kauchuk i Rezina*, *5*, 4 (1971).
5. E. Z. Diner, A. V. Zak, A. V. Krol, *Kauchuk i Rezina*, *1*, 9 (1975).
6. V. P. Satalov, L. A. Grigoreva, A. E. Kistereva, *Kauchuk i Rezina*, *1*, 1 (1970).
7. E. Ceaușescu, V. Fieroiu, E. Arsenie, E. Simionescu, E. Koós, în: E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", București, Edit. Academiei, 1981, p. 71.

Scanned with OKEN Scanner

POLIMERIZAREA HIDROCARBURILOR C_5 NESATURATE SUB ACȚIUNEA COMPLECȘILOR PE BAZĂ DE CLORURĂ DE ALUMINIU *)

ELENA CEAUȘESCU, M. CORCIOVEI, T. SÂRBU,
GH. DOMNIȘTEANU, FLOAREA TARAN, SALOMIA BARAC

Polimerizarea cationică a diferitelor amestecuri de hidrocarburi nesaturate constituie baza majorității procedeelor de obținere a rășinilor de hidrocarburi. Ca materie primă se utilizează cel mai frecvent fracțiile C_5 alifatice (amestecuri de hidrocarburi C_5 saturate monoolefinice și dienice) și unele fracții aromatice care conțin inden, stiren și vinil tolueni. Drept catalizatori ai polimerizării se utilizează acizi Lewis ca: BF_3 și mai ales $AlCl_3$. În cadrul procedeelor actuale de sinteză a rășinilor de hidrocarburi se preferă utilizarea $AlCl_3$ sub formă de complecși solubili, preparați în medii de hidrocarburi aromatice, rezultînd în acest fel cîteva avantaje importante: obținerea de produse deschise la culoare și care nu conțin gel, ușurință și precizie a dozării reactanților, eficiență sporită a $AlCl_3$ în procesul de polimerizare. Se cunosc numeroși asemenea complecși. Sinteza lor descrisă în brevete, constă în prelucrarea $AlCl_3$ pulverulentă, în mediu de hidrocarburi aromatice cu diferiți agenți de complexare ca: alcooli [1, 2], eteri [2], fenoli [3], esteri alifatici [4—6], cetone [7], acizi [8], nitro-derivați alifatici [9] ș.a.

Rășinile de hidrocarburi se prezintă în general ca materiale solide, friabile, amorfe, caracterizate prin temperaturi de înmuiere de 50—120 °C și mase moleculare medii 700—2000. În cazul rășinilor de hidrocarburi alifatice, de exemplu al celor obținute din fracții C_5 nesaturate, starea de solid amorf în condițiile maselor moleculare amintite se poate explica prin ciclizările care însoțesc polimerizarea cationică a dienelor.

*) Lucrare prezentată la al V-lea Microsimpozion Internațional „Progrese în polimerizarea ionică", Praga, 26—29 iulie 1982.

Scanned with OKEN Scanner

T. T. Denisova şi colaboratorii [10] au pus în evidenţă structuri ciclice în polimerii obţinuţi prin polimerizarea cationică a izomerilor 1,3-pentadienei (piperilenă). M. Marek şi colaboratorii [11] au studiat polimerizarea 2,5-dimetil-1,5-hexadienei sub acţiunea BF_3 şi $TiCl_4$ în bloc, în n-heptan şi în dicloretan, obţinînd polimeri ale căror mase moleculare s-au situat în intervalul $\overline{M}_n = 460 \div 2050$. O parte din polimerii obţinuţi erau răşini friabile sau plastice. Autorii au explicat acest fapt printr-un mecanism particular de polimerizare, propus anterior de Butler pentru alţi monomeri şi alte sisteme de iniţiere. Esenţa acestui mecanism constă în alternarea reacţiilor elementare de creştere intra- şi intermoleculare.

Polimerizarea hidrocarburilor C_5 nesaturate sub acţiunea catalizatorilor pe bază de $AlCl_3$ prezintă interes atît datorită importanţei industriale [12], cît şi din punctul de vedere al posibilităţilor de studiu pe care le oferă într-un domeniu de actualitate cum este mecanismul polimerizării cationice.

În ultimii 10—15 ani au apărut date şi concepţii noi despre mecanismul polimerizării cationice. S-a dovedit că polimerizarea i-butilenei sub acţiunea $AlCl_3$ are loc şi în condiţiile îndepărtării foarte avansate a apei din sistem, spre deosebire de polimerizarea aceluiaşi monomer cu BF_3 sau $TiCl_4$ [13]. De asemenea, la polimerizarea i-butilenei cu catalizator $AlBr_3$ în n-pentan s-a observat şi s-a demonstrat scăderea vitezei globale a reacţiei sub influenţa adaosurilor controlate de apă. În absenţa apei s-a stabilit că cinetica este de ordinul 1 în raport cu monomerul şi de ordinul 2 în raport cu catalizatorul. Energia de activare a acestei reacţii între —60 °C şi 20 °C este practic nulă [14].

Viteza polimerizării i-butilenei cu $AlCl_3$ în medii nepolare şi în absenţa apei creşte considerabil cînd se adaugă halogenuri de tip Friedel-Crafts ca: $TiCl_4$, VCl_4, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiBr_4$, BF_3, BCl_3 care fiecare în parte nu iniţiază polimerizarea decît în prezenţa apei [15, 16]. S-a constatat că o activitate deosebit de ridicată manifestă sistemele mixte $AlBr_3—AlCl_3$ şi $AlI_3—AlCl_3$, sub acţiunea cărora, în concentraţii de ordinul 10^{-4} mol Al/l, polimerizarea i-butilenei atinge rapid conversii de 100% [17].

Noile date experimentale au determinat elaborarea de noi ipoteze asupra mecanismului unor polimerizări cationice. Astfel, s-a presupus că iniţierea prin ioni H^+ (ecuaţiile (1) şi (2)) nu constituie singura posibilitate de declanşare a reacţiei, ci există şi posibilitatea iniţierii prin ioni de halogenură (ecuaţiile (3) şi (4)) [14].

$$Me\,X_n + H_2O \rightleftarrows H^+\,Me\,X_nOH^- \qquad (1)$$

$$H^+Me\,X_nOH^- + M \rightarrow H \sim\sim M^+ + MeX_nOH^- \qquad (2)$$

$$2\,Me\,X_n \rightleftarrows Me\,X^+_{n-1} \cdot Me\,X^-_{n+1} \qquad (3)$$

$$Me\,X^{+}_{n-1} \cdot Me\,X^{-}_{n+1} + M \rightarrow Me\,X_{n-1} \sim M^{+}Me\,X^{-}_{n+1} \qquad (4)$$

În cazul sistemelor catalitice mixte, de exemplu $AlBr_3—TiCl_4$, acest nou mecanism are forma [15]:

$$AlBr_3 + TiCl_4 \rightleftarrows TiCl^{+}_3 \cdot AlClBr^{-}_3 \qquad (5)$$

$$TiCl^{+}_3 \cdot AlClBr^{-}_3 + M \rightarrow TiCl_3 \sim M^{+} \cdot AlClBr^{-}_3 \qquad (6)$$

Cu toate acestea, deși lucrări de polimerizare cationică realizate în prezența unor cantități cunoscute de apă tritiată nu au dat rezultate convingătoare, autorii au exprimat părerea că apa, în cantități subanalitice, favorizează polimerizarea i-butilenei cu catalizator $AlBr_3$, solvatînd perechea ionică [18].

Grattan și Plesch [19] au dovedit, pe baza unor lucrări experimentale de finețe remarcabilă, mecanismul polimerizării sub influența halogenurilor de Al în mediu de halogenuri de alchil și au demonstrat rolul pe care îl joacă în acest caz autoionizarea catalizatorului:

$$2\,AlX_3 \rightleftarrows AlX^{+}_2 + AlX^{-}_4 \qquad (7)$$

Constanta de echilibru a acestei reacții este foarte scăzută, astfel încît numai o foarte mică fracțiune din AlX_3 este ionizată. În cazul sistemelor insuficient de pure, concentrațiile ionilor formați prin interacțiunea AlX_3 cu impuritățile poate depăși pe aceea a ionilor AlX^{+}_2. Solvatarea ionilor AlX^{+}_2 are loc, dar nu influențează polimerizarea.

La contactul soluției de catalizator cu monomerul, cationii reacționează cu dublele legături, formînd centrii activi ai polimerizării care sînt de tip ioni carbeniu-aluminați, conținînd legături Al—C:

$$AlX^{+}_2 + H_2C{=}C(CH_3)_2 \rightarrow X_2Al{-}CH_2{-}\overset{+}{C}(CH_3)_2 \qquad (8)$$

Centrii activi de acest tip, precum și cationii formați din unele impurități, inițiază polimerizarea, dar procesul se întrerupe repede deoarece concentrația ionilor în sistem este mică în raport cu concentrația AlX_3, iar halogenura de aluminiu neautoionizată nu poate participa la formarea altor ioni prin deplasarea echilibrului reacției (7), întrucît este blocată prin complexare cu monomerul. În acest fel, deși viteza de reacție este mare, procesul se plafonează, conversii avansate atingîndu-se doar la concentrații relativ ridicate ale catalizatorului. Acest mecanism explică deci una dintre principalele particularități ale polimerizărilor catalizate cu

Scanned with OKEN Scanner

halogenuri de aluminiu: slaba eficiență a catalizatorului. Conversiile-plafon depind nu numai de concentrația catalizatorului, ci și de puritatea sistemului și de modul de realizare a procesului. Dozarea rapidă a monomerului în soluția de catalizator favorizează creșterea randamentului. În acest caz se constată și cele mai ridicate valori ale conductibilității electrice a mediului de reacție.

Grattan și Plesch acordă o atenție deosebită determinării conductibilității electrice în masa de reacție, considerînd-o o metodă fructuoasă de investigare în domeniul polimerizărilor cationice [19]. Metoda electro-conductometrică a fost utilizată anterior și de alți autori la studiul polimerizării izoprenului sub acțiunea catalitică a $AlBr_3$ [20].

Prezenta lucrare expune unele rezultate obținute la polimerizarea fracțiilor de hidrocarburi C_5 care conțin componenți nesaturați de tip dienic (preponderente fiind piperilenele) și monoolefinic, în prezența unor complecși pe bază de $AlCl_3$, în condiții de puritate a mediului și reactanților apropiate de cele uzuale în fabricarea rășinilor de hidrocarburi.

Complecșii clorurii de aluminiu au fost sintetizați în atmosferă de argon conținînd 5 ppm umiditate și oxigen, adăugînd în 20—30 minute agentul de complexare la suspensia de $AlCl_3$ în solvent aromatic și continuînd apoi agitarea timp de 150 minute la 60°C. S-au utilizat $AlCl_3$ tehnică de puritate 98%, toluen de puritate 99% cu 100 ppm umiditate și pseudocumen de puritate 98% cu 50 ppm umiditate. S-au folosit diverși agenți de complexare (vezi tabelul 2) de puritate minimum 99% cu maximum 100 ppm umiditate.

Polimerizările au fost efectuate în atmosferă de argon la refluxul masei de reacție (39—42°C), introducînd treptat catalizatorul în fracția nesaturată (dozarea directă) sau fracția în catalizator (dozarea inversă) sub agitare. Au fost folosite fracții care conțin aproximativ 50% hidrocarburi nesaturate (compozițiile A și B din tabelul 1). Concentrația finală a catalizatorului în sistem a fost corespunzătoare la 2% $AlCl_3$ față de componenții nesaturați din fracție. În acest fel, concentrațiile monomerilor și $AlCl_3$ în sistem au fost de circa 5 $mol \cdot l^{-1}$, respectiv $5 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$. S-a utilizat și o fracție cu concentrație ridicată de nesaturate (compoziția C din tabelul 1) care a fost diluată la circa 50% nesaturate cu hexan, toluen sau clorură de metilen. Puritatea acestor substanțe a fost de 99—99,5%, iar umiditatea lor și a fracțiilor de hidrocarburi C_5 a fost de 5—10 ppm. În cazul dozărilor inverse s-a utilizat fracția de tip C și s-au diluat complecșii catalitici cu solvenții amintiți, astfel încît concentrațiile finale să fie tot de circa 5 $mol \cdot l^{-1}$, respectiv $5 \cdot 10^{-2}$ $mol \cdot l^{-1}$.

Unele polimerizări au fost însoțite de măsurători ale conductibilității electrice în masa de reacție cu ajutorul unor electrozi de platină montați în reactor și a unui conductometru Radelkis OK102/1 conectat la un înregistrator.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Compoziția fracțiilor de hidrocarburi C_5, determinată cromatografic

Componenți	Concentrații, % g		
	A	B	C
Izopentan	0,06	0,14	0,01
n-Pentan	45,83	48,21	2,78
n-Pentenă-1	0,06	0,24	17,81
2-Metilbutenă-1	4,99	6,64	2,77
n-Pentenă-2 (*trans*+ *cis*)	3,44	4,86	2,65
2-Metilbutenă-2	9,22	7,07	6,84
Ciclopentan	1,05	2,15	5,28
Izopren	1,13	0,89	0,50
Ciclopentenă	4,67	4,97	12,27
trans-1,3-Pentadienă	18,66	15,23	29,62
cis-1,3-Pentadienă	8,81	7,05	19,09
Ciclopentadienă	0,24	0,26	0,33
Hidrocarburi C_5 neidentificate	0,07	0,05	0,02
Hidrocarburi C_6^+	1,77	2,24	0,03
Suma hidrocarburilor nesaturate	51,22	47,21	91,88
Suma dienelor aciclice	28,60	23,17	49,21
Raport între suma nesaturatelor și suma dienelor aciclice	1,79	2,04	1,87

Au fost efectuate și polimerizări în sistem continuu, prin dozarea continuă și simultană a fracției A și a complexului catalitic, într-un reactor cu agitare prevăzut cu sistem de deversare a masei de reacție la nivel constant. În cazul folosirii a două asemenea reactoare montate în cascadă, fracția nesaturată a fost dozată integral în primul reactor iar complexul catalitic, în ambele reactoare.

Masa de reacție de la polimerizare a fost supusă prelucrării cu soluție diluată de hidroxid de sodiu pentru îndepărtarea catalizatorului, apoi s-a îndepărtat faza apoasă iar din faza organică au fost distilate la presiunea atmosferică hidrocarburile saturate și nereacționate. Din rășinile obținute au fost eliminate impuritățile volatile (hidrocarburi remanente) sub vid (10 mm Hg), la 180°C.

Randamentele polimerizărilor s-au determinat gravimetric. În unele experimente s-au determinat cantitatea și compoziția hidrocarburilor îndepărtate în cele două etape de distilare, verificîndu-se astfel o concordanță de $\pm 3 \div 5\%$ între randamente și conversia hidrocarburilor nesaturate.

Pentru caracterizarea rășinilor obținute s-au determinat $\overline{M}_n$ prin osmometrie de presiune de vapori, precum și temperaturile de înmuiere prin metoda inel și bilă.

Scanned with OKEN Scanner

Complecşi catalitici pe bază de clorură de aluminiu

Pentru dizolvarea $AlCl_3$ prin complexare în solvenţi aromatici există multe posibilităţi atît din punctul de vedere al naturii agentului de complexare şi solventului, cît şi din punctul de vedere al rapoartelor molare. Pentru alegerea catalizatorilor au fost sintetizaţi şi testaţi relativ numeroşi complecşi. O parte din rezultatele respective sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

Activitatea unor complecşi ai clorurii de aluminiu drept catalizatori la polimerizarea hidrocarburilor C_5 nesaturate

S-a utilizat fracţia A (tabelul 1). Complecşii au fost folosiţi la 24 ore de la prepararea lor, în concentraţie corespunzînd la 2% $AlCl_3$ faţă de suma hidrocarburilor nesaturate. Polimerizările au fost realizate discontinuu, dozînd treptat complexul în reactor.

Nr. crt.	Tipul de complex			Conductibilitatea electrică a complexului la 26°C, $\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}\cdot 10^3$	Randamentul-plafon al polimerizării, %	$\overline{M}_n$	Temperatura de înmuiere a polimerului (inel-bilă), °C
	Solvent aromatic (S)	Agent de complexare (A)	Raport molar $AlCl_3$:S:A				
1	Toluen	Alcool metilic	1:3,0:0,50	6,50	48,3	1020	58
2			1:5,0:0,50	—	39,5	950	< 50
3	Pseudocumen		1:1,5:0,5	4,67	26,3	700	plastic
4	Toluen	Alcool etilic	1:3,0:0,5	—	62,9	1430	68
5			1:3,0:0,5	6,50	69,5	1380	66
6			1:3,0:0,8	2,84	58,2	—	54
7			1:3,0:1,0	0,59	32,0	1160	plastic
8			1:5,0:0,5	—	64,8	1160	58
9			1:5,0:0,8	—	54,0	1220	53
10	Pseudocumen		1:3,0:0,8	1,82	63,8	—	plastic
11			1:5,0:0,8	—	32,9	466	lichid
12	Toluen	Alcool izopropilic	1:1,5:0,5	4,79	42,2	690	plastic
13		Alcool n-butilic	1:3,0:0,5	5,36	75,1	1325	62
14			1:5,0:0,5	—	71,1	1340	74
15		Glicerină	1:2,0:0,2	—	58,2	—	70
16		Acetat de n-butil	1:3,0:0,4	6,21	76,9	1510	84
17		Anhidridă acetică	1:3,0:0,2	6,21	78,8	1840	84
18			1:3,0:0,5	—	31,0	—	plastic
19		Dimetil-formamidă	1:3,0:0,8	2,39	19,0	—	plastic
20		Caprolactamă	1:3,0:0,5	—	70,0	1870	86
21		Nitrometan	1:3,0:0,8	2,05	69,5	900	62
22		1,2-Dicloretan	1:3,0:0,25	11,39	76,0	1350	75
23	Pseudocumen		1:2,0:0,25	3,61	78,9	1130	67

Scanned with OKEN Scanner

Se observă că activitatea complecșilor, evaluată pe baza randamentelor-plafon obținute în reacția de polimerizare a fracției C_5 nesaturate, depinde de natura agentului de complexare și de raportul molar dintre acesta și clorura de aluminiu. Complecșii sintetizați cu alcooli manifestă o activitate mijlocie și duc la obținerea unor polimeri cu mase moleculare sub 1400. Acest comportament este mai accentuat în cazul alcoolilor metilic și izopropilic decît în acela al alcoolului n-butilic. Substanțele care conțin grupe acil, ca acetatul de n-butil și anhidrida acetică, conferă complecșilor activități ridicate și permit obținerea de polimeri cu mase moleculare mai mari de 1500. Derivații halogenați alifatici, de exemplu 1,2-dicloretanul, duc la complecși cu activitate înaltă, sub acțiunea cărora se obțin polimeri caracterizați prin mase moleculare situate în domeniul 1100—1400.

Între activitățile complecșilor de natură diferită și masele moleculare ale polimerilor obținuți cu ajutorul lor nu se observă o relație directă.

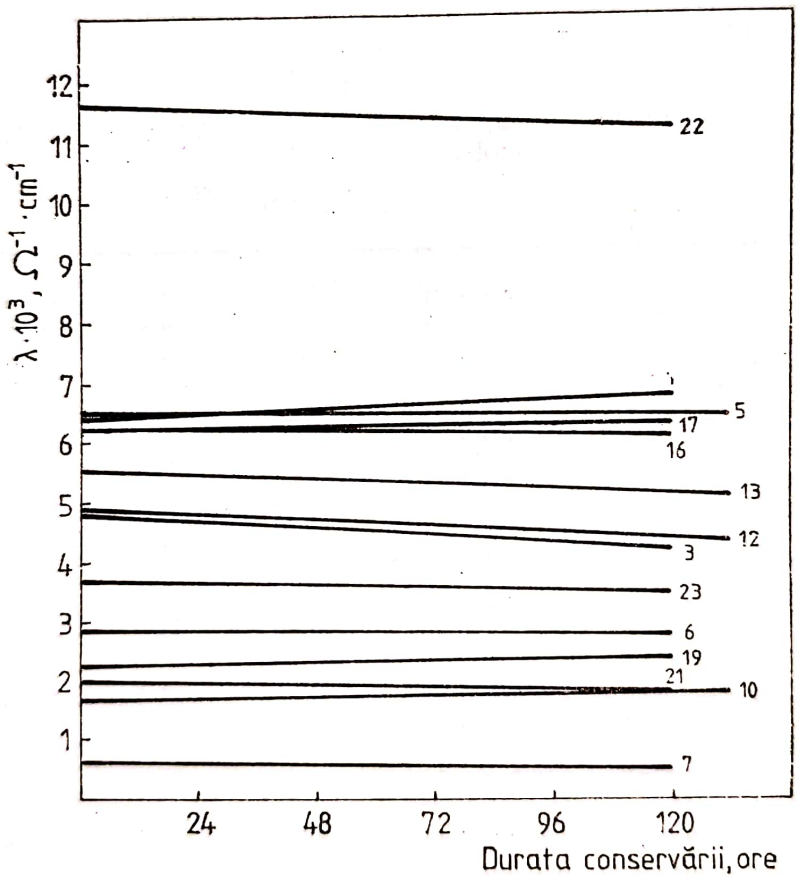


Fig. 1. — Conductibilitatea electrică a complecșilor clorurii de aluminiu, conservați timp de 5—6 zile în atmosferă de gaz inert. Numerotarea complecșilor, conform tabelului 2.

Mărirea cantității de agent de complexare în raport cu $AlCl_3$ produce sensibila diminuare a activității complexului și a masei moleculare a polimerilor. Ridicarea concentrației proprii a complecșilor prin sporirea raportului molar între

Scanned with OKEN Scanner

$AlCl_3$ și solventul aromatic produce creșteri ușoare ale activității și ale maselor moleculare.

Între activitățile și conductibilitățile electrice ale complecșilor ce diferă prin natura componenților nu există o posibilitate de corelare, dar în cazul complecșilor care nu diferă prin natura, ci prin proporția componenților, această posibilitate există, activitățile, masele moleculare și electroconductibilitățile crescînd cu scăderea concentrației agentului de complexare.

Între solvenții aromatici utilizați există o deosebire importantă: complecșii sintetizați în pseudocumen duc la obținerea unor polimeri cu mase moleculare mai mici și au întotdeauna conductibilități electrice mai scăzute decît complecșii similari sintetizați în toluen.

Determinările de activități și electroconductibilități ale căror rezultate sînt prezentate în tabelul 2 au fost efectuate la 24 de ore de la prepararea complecșilor. Verificări efectuate în decurs de 6 zile au arătat însă că activitatea complecșilor se menține practic neschimbată. În această privință pledează și rezultatele determinărilor de conductibilități electrice efectuate pe parcursul conservării complecșilor (fig.1).

Variația conductibilității electrice în timpul polimerizării

Studiul evoluției conductibilității electrice a masei de reacție în timpul polimerizării cationice a hidrocarburilor C_5 nesaturate s-a efectuat cu diferiți complecși pe bază de $AlCl_3$, precum și cu $AlCl_3$ pulverulentă, în diferite variante de realizare a procesului. Cu toți complecșii s-a obținut același tip de variație a electroconductibilității, diferite fiind numai valorile absolute ale acestui parametru. De aceea se prezintă numai rezultatele lucrărilor efectuate cu complexul [$AlCl_3$]: [toluen]: [alcool n-butilic] = 1 : 3 : 0,5, alături de cele ale experiențelor cu suspensie de $AlCl_3$ pulverulentă. Se constată dependența nivelului general al conductibilității electrice de natura solventului din mediul de reacție, în următoarea ordine: hidrocarburi alifatice < toluen < < clorură de metilen. La polimerizarea în mediu de hidrocarburi alifatice electroconductibilitatea nu depinde de ordinea introducerii reactanților, nici de modul de dozare (continuă sau în porții), valorile fiind în orice situație mici, apropiate de cele care caracterizează hidrocarburile respective.

Conductibilitatea electrică a complexului diluat în toluen (porțiunea inițială a curbei *2* din fig. 3) se află la nivelul valorii caracteristice pentru toluen. Introducerea primelor picături de fracție nesaturată produce o creștere accentuată a conductibilității. Este atinsă repede o valoare maximă, după care se produce scăderea relativ rapidă a valorilor și plafonarea la nivelul valorilor inițiale.

Scanned with OKEN Scanner

Asemănător variază conductibilitatea electrică și în cazul adăugării fracției nesaturate la suspensie de $AlCl_3$ în toluen (curba *1* din fig. 4).

La dozarea cu debit constant a complexului catalitic în fracția nesaturată diluată cu CH_2Cl_2 (curba *3* din fig. 2), aspectul variației conductibilității electrice este apropiat de acela observat la utilizarea toluenului ca solvent, cu deosebirea că valorile absolute sînt mult mai ridicate. Cînd complexul este introdus în porții (curba *4* din fig. 2), cu excepția primei porții, celelalte produc creșteri bruște ale conductibilității, urmate de scăderi, dar cu tendință de sporire generală a valorilor.

Complexul catalitic diluat cu CH_2Cl_2 are o conductibilitate electrică ridicată, care scade repede odată cu dozarea fracției nesaturate (curba *3* din fig. 3). O situație identică se constată și la utilizarea $AlCl_3$ pulverulente dispersată în CH_2Cl_2, exceptînd o scurtă perioadă inițială care corespunde trecerii $AlCl_3$ în soluție sub acțiunea primelor cantități de monomeri (curba *2*, fig. 4).

Toate polimerizările prezentate în figurile 2, 3 și 4 au fost realizate în condițiile unei dozări finale corespunzătoare la 2 % $AlCl_3$ față de hidrocarburile nesaturate și au dus la randamente-plafon de 75—85 %. Nu s-a constatat o dependență

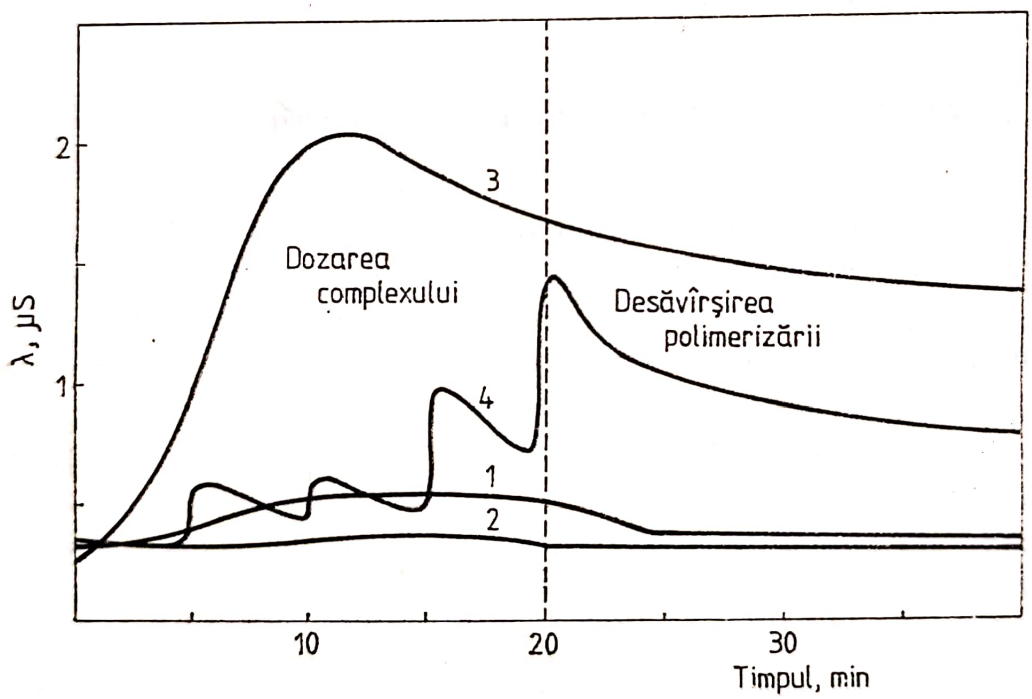


Fig. 2. — Variația conductibilității electrice la polimerizarea fracțiilor C_5 nesaturate cu catalizator complexul $AlCl_3$: toluen: alcool n-butilic = 1: 3: 0,5(mol). *1* — Fracția B. Dozarea complexului cu debit constant; *2* — fracția B. Dozarea complexului în 6 porții egale, din 4 în 4 minute; *3* — fracția C, diluată cu CH_2Cl_2. Dozarea complexului cu debit constant; *4* — fracția C, diluată cu CH_2Cl_2. Dozarea complexului în 5 porții egale, din 5 în 5 minute.

între randamentele-plafon și natura solvenților de polimerizare. S-a observat că la dozarea cu debit constant a complexului randamentele-plafon sînt cu 5—10 % mai ridicate decît în cazul dozării în porții.

Scanned with OKEN Scanner

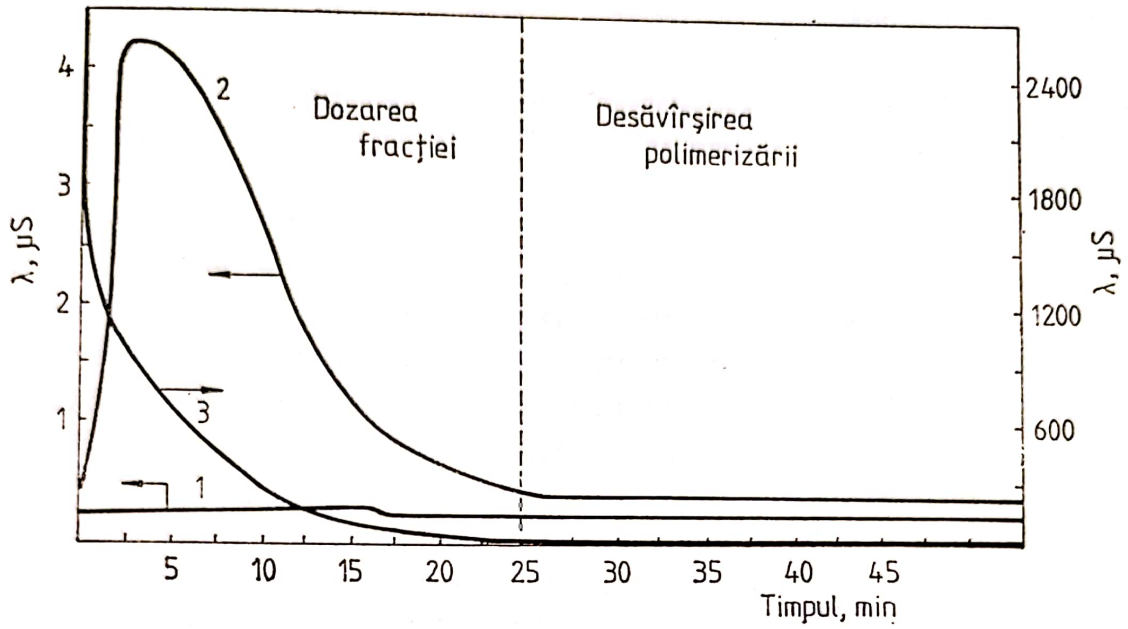


Fig. 3. — Variația conductibilității electrice la polimerizarea fracției C_5 nesaturate C cu catalizator complexul $AlCl_3$: toluen: alcool n-butilic = 1:3:0,5 (molar). Polimerizări efectuate prin dozarea fracției cu debit constant în catalizatorul diluat cu: hexan (*1*), toluen (*2*) și CH_2Cl_2(*3*). Concentrația finală a catalizatorului 2% $AlCl_3$ față de nesaturate.

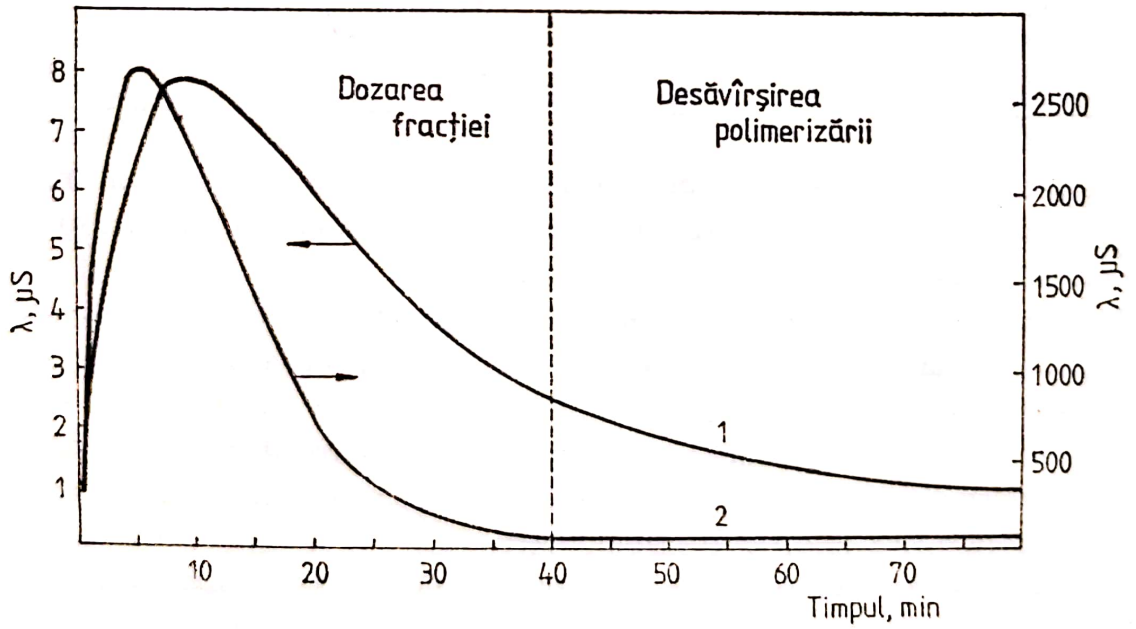


Fig. 4. — Variația conductibilității electrice la polimerizarea fracției C_5 sub acțiunea catalitică a $AlCl_3$ sub formă de suspensie în toluen (*1*) și în CH_2Cl_2 (*2*). Polimerizări efectuate prin dozarea fracției cu debit constant în suspensia de catalizator. Concentrația finală a $AlCl_3$ este de 2% față de nesaturate.

Scanned with OKEN Scanner

Polimerizarea continuă

Rezultatele obținute la polimerizarea continuă a hidrocarburilor C_5 nesaturate depind de natura complexului pe bază de $AlCl_3$ utilizat, respectiv de activitatea acestuia, confirmînd rezultatele testelor de polimerizare discontinuă. Drept exemplu, se prezintă polimerizarea continuă catalizată de complexul [$AlCl_3$]: [toluen]: [alcool n-butilic] = 1 : 3 : 0,5. După cum se observă din tabelul 3, se realizează conversii ridicate, corespunzătoare randamentelor-plafon, la timpi medii scurți de staționare în reactor. Din punct de vedere cinetic, timpii de staționare a reactanților în zona de reacție ar putea fi și mai mici, însă limitarea acestui parametru este impusă de capacitatea de evacuare a căldurii de reacție.

Tabelul 3

Polimerizarea continuă a fracției A, catalizată cu complexul $AlCl_3$: toluen: alcool n-butilic = 1: 3: 0,5 (moli)

Exp. nr.	Primul reactor		Al doilea reactor		Concentrația finală a $AlCl_3$, %	Randament, %	$\overline{M}_n$	Temperatura de înmuiere (inel și bilă), °C
	Timpul mediu de staționare, min.	Dozajul complexului, $AlCl_3$, %	Timpul mediu de staționare, min.	Dozajul complexului, $AlCl_3$ %				
1	6,5	1,0	—	—	1	39,4	1410	70
2	13,0	2,0	—	—	2	70,4	1430	89
3	19,0	3,0	—	—	3	74,2	930	84
4	6,5	0,8	6,5	1,2	2	82,0	1240	75
5	6,5	0,8	6,5	1,2	2	81,0	1200	77

Se constată că sistemul de două reactoare în cascadă, cu dozarea integrală a fracției nesaturate în primul reactor și a complexului catalitic în ambele, permite obținerea unor sporuri de randament.

Cele mai importante lucrări publicate în ultimii ani despre polimerizarea cationică inițiată cu halogenuri de aluminiu au fost realizate cu monomeri ca izobutilena [13—19], stirenul [19], 2,5-norbornadiena [19—21] și o serie de derivați ai norbornanului și norbornenei [21], *trans*- și *cis*-1,3-pentadiena [10], izoprenul [20]. Caracteristic acestor lucrări este că s-a lucrat în condiții de puritate avansată a tuturor substanțelor folosite și gazului inert.

Lucrarea de față se referă la polimerizarea unui amestec complex de substanțe, în condițiile în care nu s-au adoptat proceduri de purificare avansată. Condițiile experimentale au fost intenționat menținute la un nivel apropiat de cele tehnologice. De aceea este nejustificată o analiză profundă a rezultatelor în lumina teoriilor actuale asupra mecanismului polimerizării cationice. Cu toate acestea, considerăm

Scanned with OKEN Scanner

utilă exprimarea unor păreri şi ipoteze în legătură cu fenomenele constatate experimental.

Polimerizarea hidrocarburilor C_5 nesaturate, în prezenţa $AlCl_3$ şi complecşilor acesteia, decurge cu viteză globală foarte ridicată, dar eficienţa catalizatorului este relativ redusă. Utilizînd o fracţie C_5 cu conţinut de circa 50 % componenţi nesaturaţi, sau o fracţie cu nesaturare 91—92 % diluată la circa 50 % cu solvenţi şi dozînd catalizatorul în proporţie de 2 % $AlCl_3$ faţă de hidrocarburile nesaturate, condiţii care corespund la concentraţii ale monomerilor şi $AlCl_3$ de circa 5, respectiv $5 \cdot 10^{-2}$ mol·l^{-1}, se realizează randamente-plafon de 70—85% cu cei mai activi dintre complecşi. Scăderea dozajului de catalizator la jumătate produce diminuarea randamentului-plafon sub 40 %, fără creşteri observabile ale masei moleculare a polimerilor. Creşterea concentraţiei catalizatorului (la 5—6 % $AlCl_3$ în cazul celor mai activi complecşi) permite obţinerea unor grade de transformare practic totale cu diminuarea concomitentă a maselor moleculare.

Viteza globală ridicată a reacţiei şi eficienţa redusă a catalizatorului sînt caracteristici specifice tuturor polimerizărilor cationice iniţiate cu halogenuri de aluminiu şi au fost atent examinate de Grattan şi Plesch [19] care consideră că pot fi cel mai bine explicate de mecanismul de iniţiere prin ioni carbeniu-aluminat, bazat pe autoionizarea AlX_3.

Determinările paralele ale activităţilor şi electroconductibilităţilor diferiţilor complecşi catalitici, precum şi studiul variaţiei conductibilităţii electrice în mediul de reacţie pe parcursul polimerizărilor efectuate în diferite medii şi în diferite variante de realizare a procesului, permit unele constatări interesante:

— Între deosebirile care există pe planul activităţii catalitice şi cele ale electroconductibilităţilor la complecşii catalitici de naturi diferite nu este nici o legătură. O asemenea legătură există numai la complecşii care nu diferă prin natura componenţilor, ci prin concentraţiile acestora.

— După cum era previzibil, conductibilităţile electrice la polimerizare sînt mari în mediu de CH_2Cl_2 şi scad în ordinea toluen-hidrocarburi alifatice. Nu se constată însă diferenţe în privinţa randamentelor-plafon care se obţin în cele trei medii.

— La introducerea catalizatorului în masa de reacţie cu debit constant, electroconductibilităţile şi randamentele-plafon sînt întrucîtva mai ridicate decît la dozarea aceluiaşi catalizator în porţii. Această constatare este confirmată şi de rezultatele mai bune ale polimerizării continue cu două reactoare montate în cascadă, comparativ cu varianta utilizării unui singur reactor.

— Tendinţa de scădere către valori mici, care se menţin apoi constante, este o caracteristică a variaţiei conductibilităţii electrice în mediul de polimerizare, chiar dacă în unele cazuri au loc creşteri în primele minute ale procesului. Acest fenomen,

Scanned with OKEN Scanner

vizibil mai ales în cazul dozării inverse a reactanților, nu se poate explica prin creșterea dimensiunilor cationilor, creșterea viscozității sau ocluziunea ionilor, întrucît în reacția studiată polimerii formați au mase moleculare mici, nu produc creșteri importante ale viscozității și se mențin pînă la sfîrșit solubili în mediu.

Avînd în vedere particularitățile menționate, pare puțin probabil ca inițierea polimerizării să se producă exclusiv prin protoni (ecuațiile (1) și (2)). Se poate presupune că are loc și inițierea datorită perechii ionice formate prin autoionizarea $AlCl_3$, deci inițierea prin cationi $AlCl_2^+$, indiferent dacă în funcție de natura mediului, aceștia sînt mai mult sau mai puțin strîns legați de contraionul $AlCl_4^-$. În mod corespunzător, capătul în creștere al macromoleculei este în interacțiune strînsă cu contraionul (cazul mediilor nepolare) sau este relativ disociat (cazul CH_2Cl_2), fără ca de aceasta să depindă în măsură însemnată viteza globală a polimerizării. Polaritatea mediului poate influența reacțiile de transfer de catenă și reacțiile de ciclizare intramoleculară.

BIBLIOGRAFIE

1. H. Mandai ș.a., Ger. Offen 2837235/1979.
2. H. Kanazawa ș.a., Ger. Offen 3006001/1980.
3. M. Otsuru ș.a., Japan Kokai 78.146791; *Chem. Abstr.*, **90**, 187887.
4. K. Kudo ș.a., Ger. Offen 2822786/1978.
5. K. Kudo ș.a., Japan Kokai 78.145896; *Chem. Abstr.*, **90**, 138433.
6. M. Otsuru ș.a., Japan Kokai 78.11388; *Chem. Abstr.*, **90**, 24194.
7. M. Otsuru ș.a., Japan Kokai 78.90396; *Chem. Abstr.*, **89**, 217831.
8. F. Gude ș.a., Ger. Offen 2716978/1978.
9. M. Otsuru, Japan Kokai 78.146792; *Chem. Abstr.*, **90**, 187888.
10. T. T. Denisova, I. A. Livșiț, E. R. Gerstein, *Vysokomol. Soedineniya*, A **16**, 880—5 (1974).
11. M. Marek, M. Roosová, D. Doskočilová, *J. Polym. Sci.*, Part. C, **16**, 971—6(1967).
12. E. Ceaușescu, M. Corciovei, C. Ioniță, M. Dițu, A. Anton, F. Taran, S. Barac, *Materiale plastice*, **18**, 5—11 (1981).
13. J. H. Beard, P. H. Plesch, P. P. Rutherford, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2566—71.
14. M. Chmelír, M. Marek, O. Wichterle, *J. Polym. Sci.*, Part. C, **16**, 833—9 (1967).
15. M. Marek, M. Chmelír, *J. Polym. Sci.*, Part C, **23**, 223—9 (1968).
16. M. Chmelír, M. Marek, *J. Polym. Sci.*, Part. C, **22**, 177—83 (1968).
17. P. Lopour, M. Marek, *Makromol Chem.*, **134**, 23—31 (1970).
18. N. A. Ghanem, M. Marek, *Eur. Polym. J.*, **8**, 999—1008 (1972).
19. D. W. Grattan, P. H. Plesch, *Makromol. Chem.*, **181**, 751—75 (1980).
20. B. Matyska, M. Svetska, K. Mach, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 659—73 (1966).
21. J. P. Kennedy, H. S. Makowski, *J. Polym. Sci.*, Part C, **22**, 247—65 (1968).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul II

POLIMERI SINTETIZAȚI ÎN SOLUȚIE CU CATALIZATORI PE BAZĂ DE LITIU

Scanned with OKEN Scanner

POLIMERI ȘI COPOLIMERI OBȚINUȚI PRIN POLIMERIZARE ANIONICĂ *)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, IRINA CERCHEZ,
P. GHIOCA, RODICA STANCU, E. BUZDUGAN

Studiul sintezei polimerilor și copolimerilor prin mecanism anionic a avut ca rezultat elaborarea unor tehnologii care, implementate industrial în cursul actualului cincinal, vor duce la obținerea unor materiale de mare importanță pentru economia națională.

Polimerizarea prin mecanism anionic reprezintă poate cea mai flexibilă cale de sinteză a polimerilor, oferind posibilitățile cele mai largi pentru controlul parametrilor moleculari și structurali (cu excepția tacticității).

Între compușii macromoleculari obținuți prin polimerizare anionică, cei mai importanți sînt diferiții polimeri ai butadienei și copolimerii butadienei cu stirenul. O privire de ansamblu asupra acestora rezultă din tabelul 1 [1].

Faptul că prin polimerizare anionică se pot obține materiale cu proprietăți greu de realizat prin alte metode (de exemplu, bloc-copolimerii butadien-stirenici elastomeri termoplastici) sau chiar materiale tradiționale, dar în condiții de economicitate și cu calități superioare (polibutadienă, copolimeri statistici butadien-stirenici), a făcut ca producția polimerilor sintetizați prin mecanism anionic să crească considerabil în ultimul deceniu, astfel încît în prezent aceștia reprezintă circa 19% din totalul producției de cauciuc sintetic și 43% din volumul consumului de elastomeri sintetizați în soluție, în țările din afara sistemului socialist [2] (fig. 1).

O caracteristică importantă a proceselor de polimerizare prin mecanism anionic o reprezintă posibilitatea de a obține în aceeași instalație practic întreaga gamă de polimeri menționați în tabelul 1. Fluxul tehnologic de principiu al unei instalații industriale (cuprinzînd și sinteza catalizatorului organo-litic) este redat în figura 2.

*) Lucrare publicată în *Materiale plastice* **20**, *3*, 133 (1983).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Principalele clase de elastomeri sintetizați prin mecanism anionic

Monomer 1	Monomer 2	Polimer	Utilizări
Butadienă	—	Polibutadienă-1,2 10%	Sinteza polistirenului antișoc prin grefare
		Polibutadienă-1,2 30—55%	Înlocuitor de cauciuc butadien-stirenic (SBR)
		Polibutadienă-1,2 98%	Acoperiri, lacuri, filme
		Oligomeri cu grupe funcționale	*Cauciucuri lichide*
			Elastomeri de turnare, lianți, acoperiri
	Stiren	Dibloc-copolimeri (vulcanizabili)	Articole injectate, extruse și calandrate
		Tribloc-copolimeri S—B—S	*Cauciucuri termoplastice*
		Bloc-copolimeri stelați $(S—B—)_n$	Articole injectate, extruse și calandrate
			Modificarea plastomerilor
			Adezivi
			Înnobilarea bitumurilor
		Tribloc-copolimeri hidrogenați	*Cauciucuri termoplastice saturate*
			Izolații de cabluri, articole tehnice, articole rezistente la intemperii
		Copolimeri statistici	*SBR sintetizat în soluție*
			Aceleași utilizări ca și cauciucurile butadien-stirenice sau α-metilstirenice sintetizate în emulsie
Butadienă	α-Metilstiren	Tribloc-copolimeri α-MS—B-α-MS Bloc-copolimeri stelați $(\alpha\text{-MS}—B—)_n$	Cauciucuri termoplastice cu rezistență termică mai ridicată decît cele butadien-stirenice
Izopren	—	Poliizopren	Anvelope, articole tehnice
	Stiren	Tribloc-copolimeri S—I—S	Adezivi

Scanned with OKEN Scanner

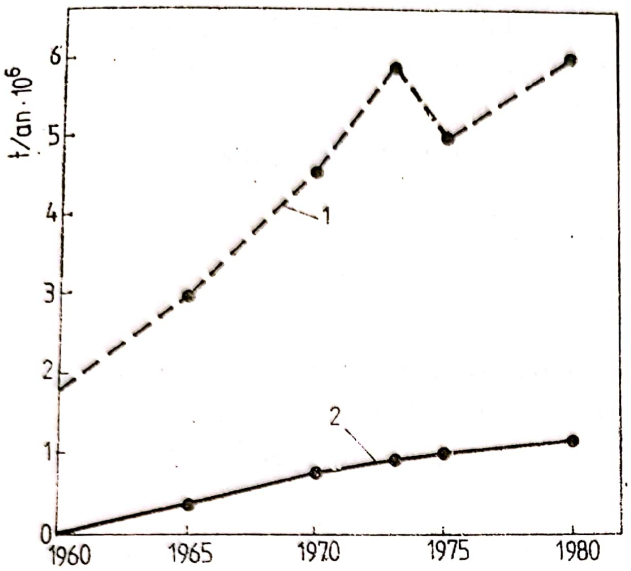


Fig. 1. — Evoluţia consumului mondial de elastomeri (cu excepţia ţărilor socialiste) [2].
1 — total cauciuc sintetic; *2* — elastomeri sintetizaţi cu R—Li.

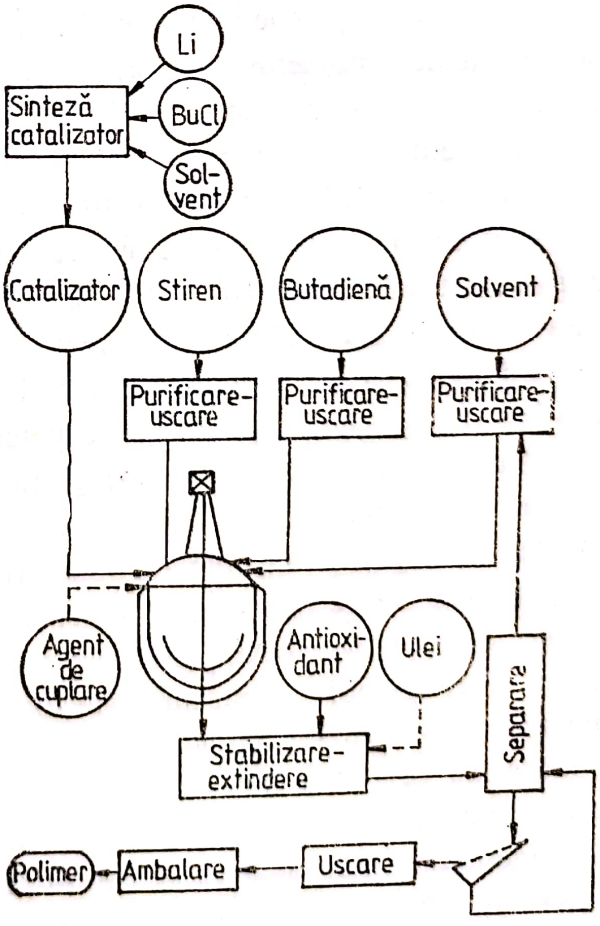


Fig. 2.— Fluxul tehnologic de principiu al unei instalaţii industriale pentru sinteza polimerilor şi copolimerilor prin mecanism anionic.

Scanned with OKEN Scanner

Cu toată simplitatea constructivă a instalației, problemele tehnologice sînt relativ complicate. Din acest motiv și numărul firmelor care au elaborat tehnologii industrializate pe plan mondial este destul de redus.

În cele ce urmează sînt trecute în revistă principalele realizări obținute în această direcție de cercetare.

Polibutadiena (Eltar-G)

Cea mai importantă utilizare a polibutadienei sintetizate prin mecanism anionic o constituie sinteza polistirenului antișoc prin grefare (PAG), care conduce la obținerea de materiale cu proprietăți superioare celor realizate prin utilizarea altor elastomeri drept suport de grefare.

Prin cunoașterea cineticii de polimerizare a butadienei [3] și modelarea matematică a procesului de polimerizare a acesteia într-o serie de reactoare cu recirculație [4], a putut fi elaborat un procedeu continuu de sinteză a polibutadienei, care permite controlul parametrilor moleculari ai polimerului, astfel încît să se realizeze cea mai favorabilă îmbinare de proprietăți care să ducă în final la atingerea unor indici fizico-mecanici ridicați ai PAG [5].

Una dintre problemele complicate pe care le pune utilizarea polibutadienei este legată de fenomenul nedorit al „curgerii la rece", polimerul comportîndu-se ca un lichid cu viscozitate ridicată, care curge la temperatura ordinară sub acțiunea propriei greutăți. Dificultățile produse de acest fenomen la transport și depozitare sînt considerabile. Căile pentru reducerea curgerii la rece (introducerea de ramificări lungi, mărirea masei moleculare etc.) utilizate pînă în prezent nu dau rezultate satisfăcătoare [6], astfel încît sortimentele „non-flow" comercializate pe piața mondială prezintă încă o curgere la rece relativ importantă. Cercetările efectuate au dus la găsirea unei căi principial noi pentru înlăturarea acestui dezavantaj, constînd din atașarea la unul din capetele catenei a unui mic bloc polistirenic cu masa moleculară de 7500—10 000 $g \cdot mol^{-1}$ [7, 8]. Pe această cale, datorită separării în faze a blocurilor polistirenice cu formare de domenii (fenomen care va fi discutat în legătură cu bloc-copolimerii elastomeri termoplastici), se formează agregate moleculare foarte mari, de formă stelată, avînd în centru un nucleu polistirenic, alcătuite în mod obișnuit din peste 100 de unimeri, și depășind masa moleculară de 10^7 $g \cdot mol^{-1}$. Prin numărul foarte mare de puncte de contact între ghemele statistice ale diferitelor agregate, curgerea la rece este total înlăturată, nemaiputînd fi măsurată prin metodele obișnuite. În același timp, viscozitatea polimerului în soluție stirenică rămîne moderată, ea fiind determinată numai de masa moleculară a unimerului. Un alt avantaj pe care îl prezintă polibutadiena sintetizată prin acest procedeu (Eltar-G) este autoadeziunea sa foarte redusă, ceea ce face ca polimerul

Scanned with OKEN Scanner

să poată fi livrat sub formă de granule. În acest mod se pot realiza economii de energie substanțiale prin scurtarea sau eliminarea completă a fazei de măcinare, premergătoare dizolvării polimerului în stiren. O enumerare a principalelor caracteristici ale polibutadienei Eltar-G este dată de tabelul 2.

Tabelul 2

Proprietăți tipice ale polibutadienei Eltar-G

Proprietatea	Valoarea
Masa moleculară medie numerică, $g \cdot mol^{-1}$	150 000
Masa moleculară medie gravimetrică, $g \cdot mol^{-1}$	180 000
Viscozitatea soluției 10% în toluen la 20°C, cP	4 500
Conținut de gel, %	lipsă
Conținut de cenușă, %	0,05
Densitate, $g \cdot cm^{-3}$	0,92
Curgere la rece, $mg.min^{-1}$	nemăsurabilă
Microstructura, %:	
cis-1,4	35
trans-1,4	55
vinil	10

Proprietățile mecanice ale PAG obținut prin procedeul masă-suspensie sînt redate în tabelul 3.

Tabelul 3

Preprietăți fizico-mecanice ale polistirenului antișoc obținut prin grefare (procedeul masă-suspensie), folosind ca suport de grefare polibutadienă Eltar-G

Proprietatea	Dozaj Eltar-G		
	4%	6%	8%
Rezistență la încovoiere, MPa	41,9	35,9	33,0
Rezistență la șoc Charpy, $kgf \cdot cm \cdot cm^{-1}$	6,2	9,0	13,0
Rezistență la tracțiune, MPa	23,9	20,2	18,9
Alungire la rupere, %	33	39	31
Punct de înmuiere Vicat, °C	92	88	88
Indice de curgere, g/10 min	5,7	5,1	2,8

După cum se poate constata, prin utilizarea polibutadienei Eltar-G ca suport de grefare, se realizează rezistențe la șoc ridicate, încadrate într-un complex de indici mecanici superiori ai PAG.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Bloc-copolimerii elastomeri termoplastici

Bloc-copolimerii elastomeri termoplastici constau din blocuri elastomere, de obicei polibutadienice, încadrate de blocuri plastomere, de obicei polistirenice. În funcție de structura blocului polidienic, acești polimeri sînt fie liniari, fie stelați (fig. 3).

Cele două feluri de blocuri din care constă materialul sînt incompatibile termodinamic și se separă în faze distincte cu formarea unor domenii polistirenice discrete, unite prin catenele polibutadienice. Întrucît la formarea fiecărui domeniu iau parte blocuri polistirenice aparținînd unor catene diferite de bloc-copolimer, se realizează o reticulare virtuală a materialului, coeziunea rețelei elastice fiind asigurată de forțele van der Waals care acționează între blocurile polistirenice din domenii. La ridicarea temperaturii peste temperatura de tranziție vitroasă a polistirenului, domeniile se înmoaie, iar materialul devine plastic și poate fi prelucrat prin procedeele uzuale pentru termoplaste (injecție, extrudere etc.), recăpătîndu-și la răcire proprietățile înalt-elastice de cauciuc vulcanizat.

Din existența procesului reversibil de reticulare fizică decurg următoarele consecințe importante:

— dispariția necesității vulcanizării, deci economii considerabile de energie, materiale auxiliare (sulf, acceleratori), mărirea productivității;

— reutilizarea, practic completă, a materiilor prime secundare rezultate în procesul tehnologic.

Rezultă de aici că elastomerii termoplastici sînt cauciucuri care, în condițiile actuale, în domeniile lor specifice de utilizare, răspund în mod ideal imperativelor

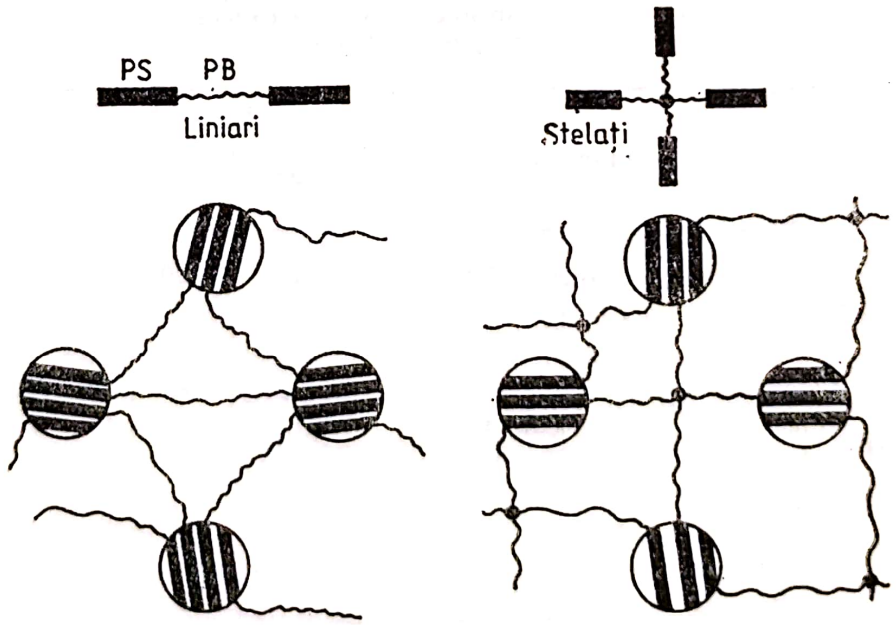


Fig. 3. — Structura bloc-copolimerilor butadien-stirenici

de economisire a energiei, refolosire şi valorificare superioară a resurselor. Din acest motiv, interesul utilizatorilor faţă de cauciucurile termoplastice a crescut considerabil în ultima decadă, stimulînd o dezvoltare rapidă a producţiei. Aceasta rezultă şi din datele prezentate în figura 4, în care se redă consumul de cauciuc termoplastic butadien-stirenic în S.U.A. şi în Europa Occidentală (inclusiv prognoza

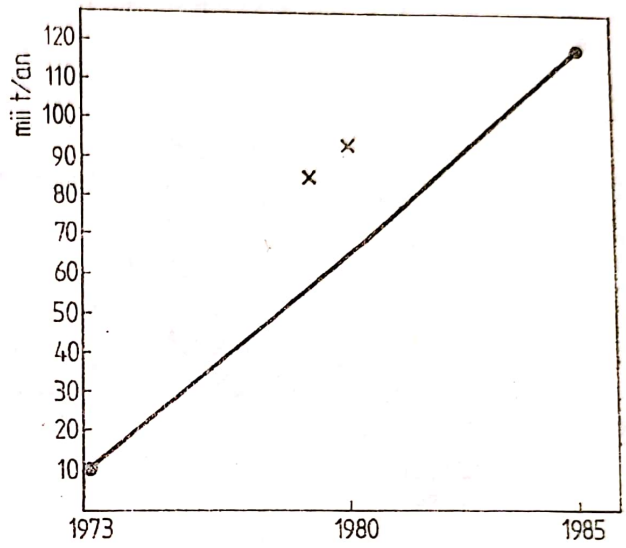


Fig. 4.— Evoluţia consumului de cauciuc termoplastic butadien-stirenic în Europa Occidentală (●) [9] şi S.U.A. (×) [10]

pentru anul 1986). Pentru anul 1987 se prevede un consum mondial de 455 000 t bloc-copolimeri elastomeri termoplastici [11].

Deşi se cunosc în prezent şi alte tipuri de cauciucuri termoplastice în care acţionează mecanisme diferite de formare a domeniilor rigide care dau reticularea fizică [1], bloc-copolimerii butadien-stirenici şi-au păstrat supremaţia în acest sector, dominînd cu autoritate piaţa mondială, datorită unei îmbinări favorabile între un preţ de cost moderat şi proprietăţi fizico-mecanice şi de prelucrare bune. Poziţia acestor materiale între celelalte cauciucuri termoplastice reiese din datele prezentate în figura *5a*.

Principalele domenii de utilizare a bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici sînt:

— confecţionarea de obiecte din cauciuc prin injecţie, extrudere etc., unde caracterul termoplastic al materialelor aduce avantajele economice menţionate anterior;

— modificarea plastomerilor şi bitumurilor prin compoundare, unde, datorită structurii lor bifazice, bloc-copolimerii produc îmbunătăţirea unora dintre proprietăţile fizico-mecanice esenţiale (creşterea rezistenţei la şoc a materialelor plastice, ameliorarea comportării la temperaturi ridicate sau la îngheţ a bitumurilor);

Scanned with OKEN Scanner

— adezivi: existența unei faze polidienice continue, compatibile cu diverse rășini, permite realizarea unei game bogate de termoadezivi, adezivi de contact etc.

O indicație asupra structurii consumului actual de bloc-copolimeri elastomeri termoplastici în Europa Occidentală este dată în figura 5*b*. După cum se poate

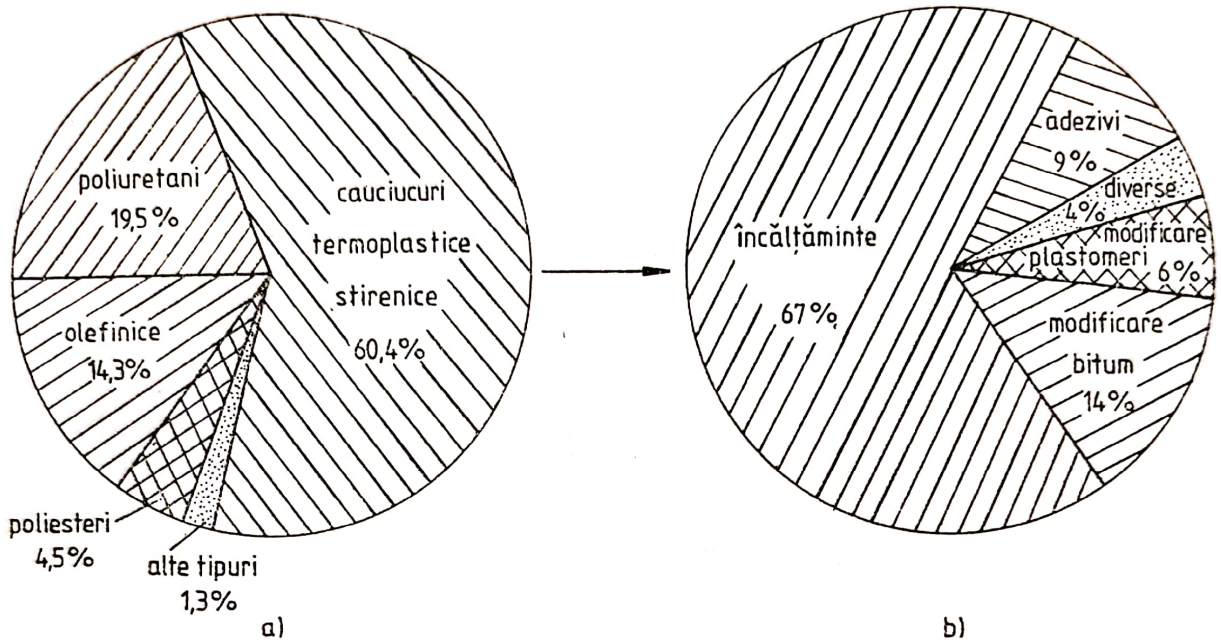


Fig. 5.— *a*) Structura consumului de elastomeri termoplastici în anul 1980 în S.U.A. [10]; *b*) structura actuală a consumului de bloc-copolimeri butadien-stirenici elastomeri termoplastici în Europa Occidentală [9].

constata, principala utilizare a cauciucurilor termoplastice pe continentul nostru este în sectorul bunurilor de consum (în special tălpi de încălțăminte), unde consumul înregistrează 67% din total.

Se poate afirma că, în domeniul încălțămintei, utilizarea cauciucurilor termoplastice este pe cale de a produce mutații fundamentale în industria prelucrătoare, tinzînd spre abandonarea cauciucurilor vulcanizabile consacrate și a utilajelor respective de prelucrare, în favoarea confecționării direct prin injecție a tălpilor, ceea ce duce la creșterea considerabilă a productivității muncii, a eficienței investiției și la mari economii energetice. Aceste efecte rezultate dintr-o analiză comparativă a prelucrării cauciucurilor termoplastice față de cauciucurile vulcanizabile convenționale, sînt prezentate în figura 6.

Sinteza bloc-copolimerilor butadien-stirenici elastomeri termoplastici se poate realiza pe un număr relativ mare de căi, care se bazează pe caracterul de „polimeri vii" al macromoleculelor în timpul polimerizării prin mecanism anionic, respectiv păstrarea activității centrului catalitic pe întreaga durată a procesului. O privire de ansamblu asupra metodelor posibile de obținere a acestor polimeri rezultă din figura 7 [12].

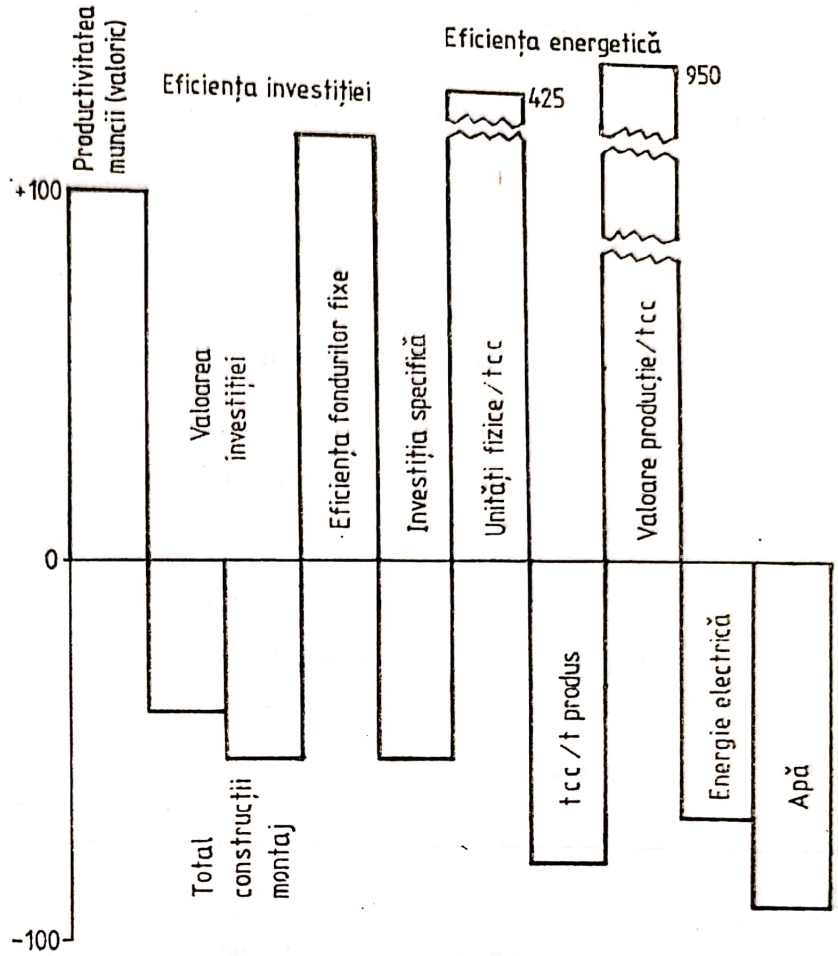
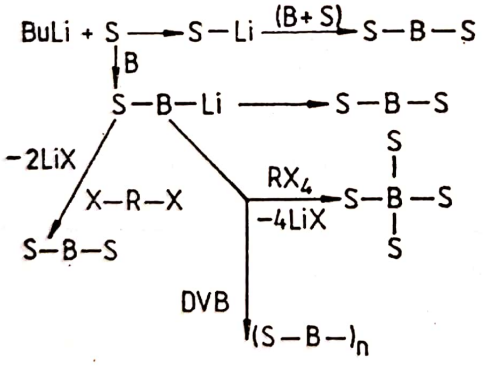
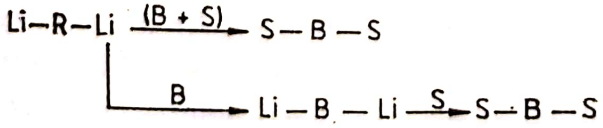


Fig. 6. — Efectele economice ale utilizării cauciucurilor termoplastice, comparativ cu cauciucurile vulcanizabile convenționale, în industria încălțămintei.

Catalizatori monolitici



Catalizatori dilitici



Catalizatori polilitici

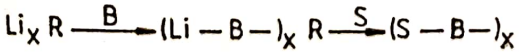


Fig. 7. — Sinteza elastomerilor termoplastici liniari și stelați prin mecanism anionic (B = butadienă; S = stiren; DVB = divinilbenzen).

Scanned with OKEN Scanner

Cercetările desfășurate au dus la elaborarea unor tehnologii originale de sinteză a bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici, atît liniari, cît și stelați [13—16]. Flexibilitatea acestor tehnologii este suficient de mare pentru a permite variația cu ușurință a compoziției chimice, a masei moleculare și a altor caracteristici structurale, astfel încît să se poată realiza, doar prin modificări de rețetă, o gamă completă de sortimente.

Studiile efectuate pentru sortimente destinate confecționării de tălpi de încălțăminte prin injecție, pentru bloc-copolimeri destinați modificării plastomerilor și pentru modificarea bitumurilor au dus la elaborarea unei sortimentații diferențiate, adecvate fiecăruia dintre scopurile menționate. Proprietățile tipice ale acestora sînt redate în tabelul 4.

Tabelul 4

Proprietăți tipice ale bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici Eltar

Proprietatea	Eltar-S	Eltar-L	
		pentru modificarea plastomerilor	pentru modificarea bitumurilor
Structură	stelat	liniar	liniar
Conținut în stiren, %	40	35	45
Masă moleculară ($\overline{M}_n$), g·mol^{-1}	240 000	110 000	80 000
Conținut de ulei, phr	50	0	20
Modul la alungire 300%, MPa	2,8	2,66	1,57
Modul la alungire 500%, MPa	4,8	4,06	2,37
Rezistență la rupere, MPa	17	27	11,5
Alungire la rupere, %	1040	1150	1300
Alungire remanentă, %	40	35	60
Duritate, °Sh	53	66	38
Viscozitate în topitură la 170°C, P			
— la 2 s^{-1}	140 100	1 118 000	161 000
— la 20 s^{-1}	35 700	492 000	77 500

Observații: Proprietățile fizico-mecanice au fost determinate pe filme de polimer obținute prin turnare centrifugală din soluții toluenice.

Pentru confecționarea de tălpi de încălțăminte prin injecție, ca tip de bază s-a impus un bloc-copolimer stelat, conținînd 40% stiren și cu o masă moleculară relativ ridicată, extins cu 50 părți ulei la 100 părți polimer (Eltar-S). Amestecurile standard, conținînd alături de polimer Eltar-S și o cantitate suplimentară de ulei, precum și polistiren cristal (alături de stabilizatori și lubrifiant), prezintă valori ridicate ale indicilor fizico-mecanici, după cum se poate constata din datele prezentate în tabelul 5.

Scanned with OKEN Scanner

O problemă de o importanţă specială o constituie, în cazul bloc-copolimerilor stelaţi extinşi cu ulei, conducerea reacţiei de cuplare, astfel încît conţinutul de dibloc-copolimer liber din material să fie menţinut între limite precis controlate, precum şi alegerea corespunzătoare a tipului şi cantităţii de ulei de extindere. Din studiile privind efectele diluării reţelelor elastice ale elastomerilor termoplastici cu uleiuri de diferite tipuri şi cu dibloc-copolimeri asupra proprietăţilor fizico-mecanice şi reologice ale amestecurilor [17, 18], a rezultat că efectele favorabile obţinute prin diluare asupra rezistenţei reale la rupere şi a prelucrabilităţii pot fi realizate cu o gamă relativ largă de uleiuri de diferite compoziţii (cu excepţia uleiurilor înalt-aromatice); efecte asemănătoare au putut fi obţinute, în mod neaşteptat, prin diluarea reţelei cu cantităţi controlate de dibloc-copolimer. Apare astfel posibilitatea de a conduce procesul de polimerizare şi extindere a bloc-copolimerilor astfel încît să se obţină materiale cu proprietăţi mecanice şi reologice îmbunătăţite.

Tabelul 5

Proprietăţi tipice ale compoundurilor-standard pe bază de Eltar-S destinate tălpilor de încălţăminte injectate

Proprietatea	Valoarea
Rezistenţă la rupere, MPa	7,8
Modul la alungire 300%, MPa	3,1
Alungire la rupere, %	560
Alungire remanentă, %	17
Elasticitate,	42
Duritate Shore A, °Sh	63
Rezistenţă la sfîşiere, $kgf.cm^{-1}$	44
Rezistenţă la abraziune, mm^3	250
Rezistenţă la flexiuni de Mattia, kcicli	250 000
Rezistenţă la propagarea fisurii Ross-flex (2—6 mm), kcicli	150

Observaţii: Proprietăţile au fost determinate pe plăci presate din compound obţinut conform recepturii: bloc-copolimer 100 p. gr.; polistiren cristal 40 p.; ulei alb greu „Compal" 20 p; antioxidant BKF (2,2'-metilen-bis-4-metil-6-*terţ*-butilfenol) 0,3 p; absorbant UV-Tinuvin P(hidroxi-5-metilfenil-2-N-benzotriazol) 0,2 p; stearat de zinc 0,5 p în greutate.

Prezenţa cauciucurilor termoplastice în plastomeri, sub formă de compounduri, are drept urmare îmbunătăţirea considerabilă a rezistenţei la şoc, chiar la concentraţii de elastomer de ordinul procentelor. Acest avantaj este şi mai evident la temperaturi coborîte.

Au fost efectuate studii vizînd îmbunătăţirea proprietăţilor mecanice, în special a rezistenţei la şoc, a unor plastomeri importanţi, ca polistirenul, polietilena etc. Este, astfel, demn de menţionat procedeul elaborat de compoundare a polistirenului cu cauciuc termoplastic Eltar în combinaţie cu alţi elastomeri, prin care se poate obţine polistiren superşoc cu rezistenţe la şoc care depăşesc chiar pe cele ale polistirenului antişoc realizat prin grefare chimică (PAG). Pentru utilizări de acest fel a fost pus la punct un sortiment de tribloc-copolimer (Eltar-L), ale cărui caracteristici sînt prezentate în tabelul 4. În sinteza acestui sortiment, o atenţie deosebită se acordă controlului precis al masei moleculare,

Scanned with OKEN Scanner

întrucît proprietățile compoundului sînt influențate în mare măsură de viscozitatea în topitură a elastomerului, a cărei valoare este critică.

Bitumurile sînt materiale termoplastice petroliere cu largi utilizări în hidroizolarea construcțiilor civile și industriale, în fonoizolarea autoturismelor etc. Principalul lor dezavantaj îl reprezintă susceptibilitatea termică ridicată: casanță la temperaturi scăzute și fluiditate la cald. Acest defect, care poate fi în mică măsură corectat prin oxidare, este în general combătut prin aditivarea bitumurilor cu polimeri. Polimerii utilizați pînă în prezent în acest scop (SBR, polipropilenă atactică, poliizopren etc.) nu reușeau să asigure o bună flexibilitate la temperaturi de — 20°C, combinată cu o stabilitate mecanică satisfăcătoare la temperaturi de peste 170°C, condiții care trebuie îndeplinite, de exemplu, în aplicații pretențioase, ca membranele fonoizolante ale autoturismelor. Singura soluție în astfel de cazuri pare a fi compoundarea bitumurilor cu mici cantități de cauciuc termoplastic care, pe lîngă calitățile menționate, trebuie să îndeplinească condiția unei dispersări rapide în bitumul topit cu un consum minim de energie mecanică. În urma cercetărilor efectuate, a fost elaborat un sortiment de tribloc-copolimer butadien-stirenic (Eltar-L) destinat în mod special aditivării bitumurilor. Principalele caracteristici ale acestuia sînt menționate în tabelul 4.

În cele redate s-au amintit doar unele dintre utilizările cauciucurilor termoplastice Eltar. Gama acestora este, însă, mult mai largă și include, între altele, recuperarea materialelor plastice uzate — o aplicație de deosebită actualitate și cu efecte economice importante —, realizarea unor adezivi de înaltă calitate, plasticuri anticorosive etc., pentru care cercetările sînt în curs.

Dibloc-copolimerii (Eltar-V)

Prin copolimerizarea unui amestec de butadienă cu stiren are loc mai întîi polimerizarea monomerului dienic, iar la epuizarea practic totală a acestuia procesul continuă prin polimerizarea stirenului. Acest fenomen, care are loc în polimerizarea anionică în solvenți hidrocarbonați (dar nu și în medii polare), se explică cinetic prin valorile foarte diferite ale celor două rapoarte de reactivitate și are ca urmare formarea unui dibloc-copolimer în care blocul polibutadienic este separat de cel polistirenic printr-un bloc intermediar, în care unitățile celor doi monomeri sînt distribuite statistic.

Mecanismul de separare în faze prin incompatibilitatea termodinamică a blocurilor acționează și în cazul dibloc-copolimerilor dar, spre deosebire de tribloc-copolimerii sau bloc-copolimerii stelați, discutați anterior, o catenă individuală nu poate participa decît la formarea unui singur domeniu (polistirenic sau poli-

Scanned with OKEN Scanner

butadienic, în funcţie de proporţia celor doi monomeri). Din acest motiv, nu mai are loc formarea unei reţele elastice prin reticulare fizică, dar materialele pot fi vulcanizate (sau covulcanizate cu alţi elastomeri) prin metodele clasice folosite pentru elastomerii dienici. Un interes deosebit îl prezintă, din punct de vedere practic, dibloc-copolimerii cu un conţinut ridicat de stiren, care se folosesc, în amestec cu alte cauciucuri, pentru mărirea durităţii acestora.

Prin cunoaşterea cineticii de polimerizare anionică a celor doi monomeri [3] şi modelarea matematică a procesului de copolimerizare [19], a fost posibil să se obţină dibloc-copolimeri cu parametri moleculari controlaţi, destinaţi ranforsării cauciucurilor butadien-stirenice sau altor elastomeri. Proprietăţile tipice ale unui dibloc-copolimer Eltar-V sînt redate în tabelul 6.

În amestecuri cu bloc-copolimerii elastomeri termoplastici (Eltar-S sau Eltar-L), dibloc-copolimerii Eltar-V determină, de asemenea, creşterea durităţii, dar, spre deosebire de răşinile stirenice obţinute prin polimerizare în emulsie, dau compounduri cu transparenţă ridicată.

Tabelul 6

Proprietăţi tipice ale bloc-copolimerilor butadien-stirenici cu conţinut ridicat de stiren, Eltar-V

Proprietatea	Valoarea
Conţinut de stiren, %	70
Masă moleculară medie numerică, $D\overline{M}_n$, g·mol^{-1}	80 000
Densitate la 20°C, g·cm^{-3}	1,0051
Conţinut de substanţe volatile, %	0,7
Conţinut de cenuşă, %	0,03
Modul la alungire 100%, MPa	5
Modul la alungire 300%, MPa	11
Rezistenţă la rupere, MPa	19
Alungire la rupere, %	480
Alungire remanentă, %	66
Elasticitate, %	36
Duritate Shore A, °Sh,	83
Rezistenţă la sfîşiere, kgf·cm^{-1}	114

Observaţii: Proprietăţile fizico-mecanice au fost determinate pe plăci presate obţinute conform recepturii: cauciuc natural 100 p. gr.; Eltar-V, 40 p.; oxid de zinc 5p.; acid stearic 3 p.; negru de fum HAF 20 p.; Vulcacit DM 1,6 p; sulf, 25 p.

În cele redate s-au enumerat cîteva dintre cele mai importante repere ale cercetărilor efectuate de autori în domeniul sintezei polimerilor şi copolimerilor prin mecanism anionic. Nu se poate încheia această sumară trecere în revistă fără

Scanned with OKEN Scanner

a se aminti cercetările privind sinteza catalizatorilor organo-litici utilizați pentru obținerea întregii game de polimeri anionici, ca și cercetările, în curs, referitoare la noi compuși macromoleculari rezultați prin polimerizare anionică. Între aceștia, un loc proeminent îl ocupă cauciucurile lichide, în special polibutadienele telechelice — cu grupe funcționale la ambele capete ale catenei —, polimeri susceptibili de a modifica în viitor tehnologiile de prelucrare a elastomerilor, precum și noi cauciucuri termoplastice rezistente la degradare oxidativă și la temperaturi ridicate.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, S. Bittman, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, R. Stancu, în: E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, București, 1981, p. 141.
2. A. Proni, S. Roccasalvo, „Atti Conv.-Sc. Caratt. Mol. Polim.,", 1981, p. 151.
3. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, G. Benescu, R. Tănăsescu, în: E. Ceaușescu, op. cit., p. 181.
4. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, *Rev. Roumaine Chim.*, **26**, 509 (1981).
5. E. Ceaușescu, S. Bittman, R. Bordeianu, A. Cosăveanu, P. Ghioca, T. Cervinski, I. Cerchez, în: E. Ceaușescu, op. cit., p. 430.
6. E. Ceaușescu, S. Bittman, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, H. Pandele, E. Scrobotă, H. Micu, C. Teodorescu, în: E. Ceaușescu, op. cit., p. 414.
7. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, R. Stancu, C. Barcov, Brevet R.S.R., nr. 76544 (1981).
8. E. Ceaușescu, S. Bittman, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, P. Ionescu, C. Barcov, Brevet R.S.R., nr. 76565 (1981).
9. F. Mistrali, A. Proni, „Developments in Rubber Technology", Ed. A. Whelan și K. S. Lee, vol. 3, p. 59, Applied Science Publishers, London, 1982.
10. * * * *Modern Plastics* **1**, 73 (1981).
11. T. B. Ashworth, T. Sweeney, *Australian Plastics & Rubber*, **11**, *4* (1979).
12. E. Ceaușescu, S. Bittman, S. Florescu, V. Fieroiu, P. Lebădă, N. Tudorache, R. Bordeianu, în: E. Ceaușescu, op. cit., p. 15.
13. E. Ceaușescu, S. Bittman, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, R. Stancu, Brevet R.S.R. nr. 76067 (1979).
14. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, Brevet R.S.R., nr. 80308 (1982).
15. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, P. Ionescu, C. Barcov, Brevet R.S.R., nr. 76069 (1979).
16. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, P. Ionescu, Brevet R.S.R., nr. 76068 (1969).
17. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, Lucrare prezentată la cel de-al II-lea Congres Național de Chimie, București, sept. 1981.
18. E. Ceaușescu, V. Dobrescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, Lucrare prezentată la cel de-al II-lea Congres Național de Chimie, București, sept. 1981.
19. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, G. Benescu, R. Tănăsescu, în: E. Ceaușescu, op. cit., p. 225.

Scanned with OKEN Scanner

COPOLIMERI STIREN-BUTADIENICI CU CONȚINUT RIDICAT DE STIREN OBȚINUȚI PRIN POLIMERIZARE ANIONICĂ *)

ELENA CEAUȘESCU, D. POPA, R. BORDEIANU,
DOINA ANGHEL, P. GHIOCA, EMILIA SIMIONESCU,
IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU

Rășinile stirenice, în special copolimerii stiren-butadienici cu conținut ridicat de stiren, au o largă utilizare în ranforsarea diferiților elastomeri în scopul măririi durității și modulului acestora. Prima generație de rășini de acest fel obținută industrial a fost reprezentată de copolimerii stiren-butadienici sintetizați prin mecanism radicalic, în emulsie, preferîndu-se de obicei amestecarea în proporțiile dorite a unui latex butadien-stirenic cu conținut mediu de stiren cu un latex polistirenic, urmată de coagularea și uscarea amestecului. Rășinile obținute prin polimerizare radicalică conțin stiren în proporții de 60—85%. Ca reprezentanți tipici ai acestor polimeri menționăm rășinile CAROM 60 (Republica Socialistă România), Duranit 15 S (Hüls R. F. Germania) și Ker 9000 (Republica Populară Polonă).

În ultimul deceniu, odată cu dezvoltarea rapidă a tehnologiilor de polimerizare și copolimerizare prin mecanism anionic, au cîștigat din ce în ce mai mult teren bloc-copolimerii stiren-butadienici obținuți prin copolimerizarea amestecurilor de butadienă cu stiren cu catalizatori pe bază de litiu în solvenți hidrocarbonați. Această nouă generație de rășini se impune prin avantajele economice pe care le prezintă polimerizarea în soluție față de polimerizarea în emulsie, prin puritatea ridicată a polimerilor rezultați, precum și prin proprietățile fizice și mecanice superioare pe care le conferă amestecurile în care sînt utilizate.

În lucrarea de față se discută unele aspecte ale sintezei prin mecanism anionic a bloc-copolimerilor stiren-butadienici cu conținut ridicat de stiren și proprietățile compoundurilor acestora cu alți elastomeri.

*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 28—29 ianuarie 1983.

Scanned with OKEN Scanner

Sinteza bloc-copolimerilor stiren-butadienici prin mecanism anionic

Prin polimerizarea anionică a unui amestec de butadienă cu stiren inițiată cu catalizatori organo-litici în mediu de hidrocarburi se constată că are loc mai întîi polimerizarea butadienei, urmată de polimerizarea stirenului după ce butadiena a fost integral consumată. Se obține astfel un bloc-copolimer în care primul bloc (în ordinea sintezei) constă dintr-un copolimer statistic în care predomină butadiena iar cel de-al doilea bloc este pur polistirenic. Acest fenomen, care poate părea paradoxal dacă se ține seama de faptul că în reacțiile de homopolimerizare stirenul polimerizează mai rapid decît butadiena, se explică prin rapoartele de reactivitate foarte diferite ale celor doi monomeri, determinate de reactivitatea mult mai ridicată a capătului activ cu structură alilică (butadienic) față de butadienă decît față de stiren, în timp ce capătul activ benzilic (stirenic) reacționează mai rapid cu butadiena decît cu monomerul propriu. Din acest motiv, $r_S \ll r_B$; valorile cele mai noi, determinate de Ohlinger și Bandermann pentru copolimerizarea în toluen, sînt $r_S = 0{,}0041$ și $r_B = 12{,}9$ [1], constatîndu-se că reacția de polimerizare încrucișată a polistiril-litiului cu butadiena este de circa 100 ori mai rapidă decît se credea pînă în prezent.

Consecințele celor arătate mai sus asupra procesului de copolimerizare și asupra structurii copolimerului rezultat sînt exemplificate în diagramele următoare, obținute prin modelarea matematică a copolimerizării unui amestec de butadienă cu stiren [2] conținînd inițial 70 % stiren, cu n-butil-litiu în toluen la temperatura de 40°C.

Conversia amestecului de polimeri prezintă o variație caracteristică în timp, ilustrată în figura 1, din care se constată că pînă la atingerea unei conversii de 40 % are loc un proces de copolimerizare relativ lent, după care urmează homopolimerizarea rapidă a stirenului.

Concentrația instantanee de stiren la capătul activ al catenei (P_S) variază cu concentrația de stiren din substrat în modul prezentat în figura 2. Se observă creșterea rapidă a P_S pe măsura sărăcirii în butadienă a substratului.

Compoziția integrală a copolimerului variază cu conversia ca în figura 3. Se observă punctul de inflexiune bine precizat al acestei curbe, corespunzînd trecerii de la o fază la alta a procesului de polimerizare.

Este interesant de examinat modul în care variază concentrația de microblocuri stirenice (pentade centrate pe stiren -ssSss-) din capătul activ al catenei, în funcție de conversie. Se observă că, deși creșterea concentrației de microblocuri este foarte rapidă, în valoare absolută rămîne scăzută pînă la trecerea la faza de homopolimerizare a stirenului. Aceasta arată că repartiția unităților stirenice în primul bloc este predominant statistică, dar la legătura dintre cele două

Scanned with OKEN Scanner

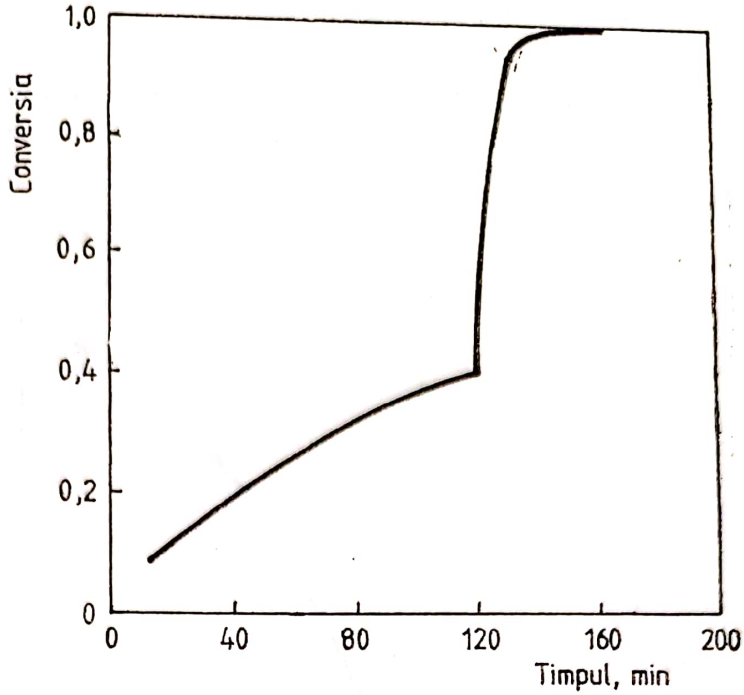


Fig. 1. — Curba cinetică a copolimerizării anionice a butadienei cu stirenul.

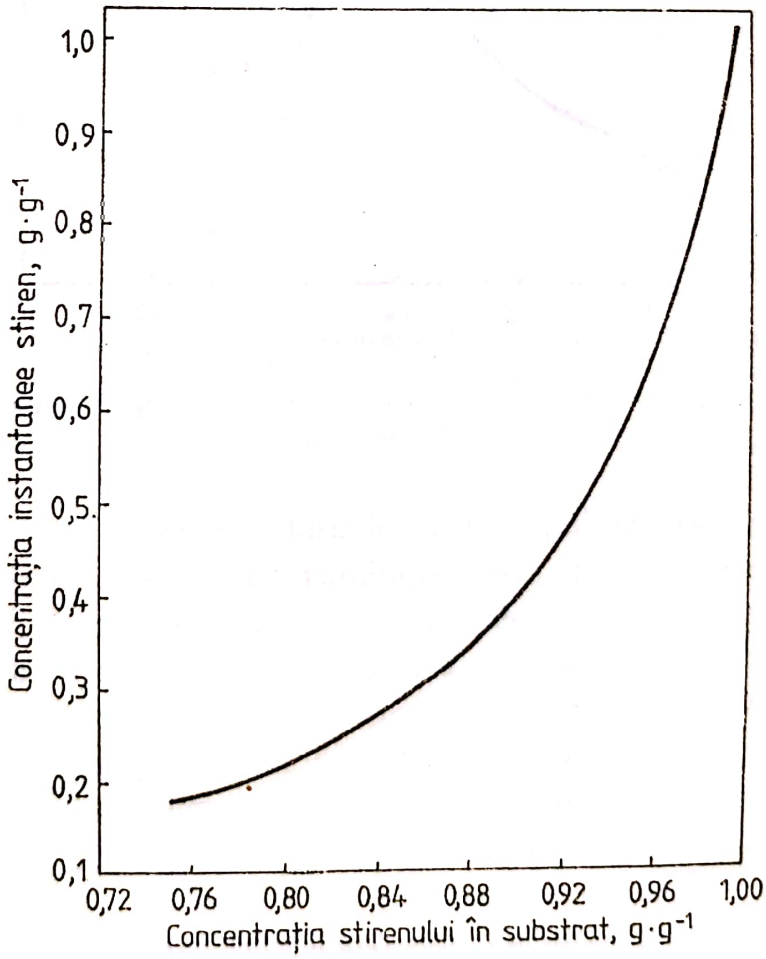


Fig. 2. — Variația concentrației instantanee de stiren la capătul activ al catenei funcție de concentrația de stiren din substrat.

Scanned with OKEN Scanner

blocuri există un mic bloc intermediar în care *microblocuri* butadienice și stirenice sînt distribuite statistic, frecvența microblocurilor stirenice crescînd în apropierea blocului polistirenic (fig. 4).

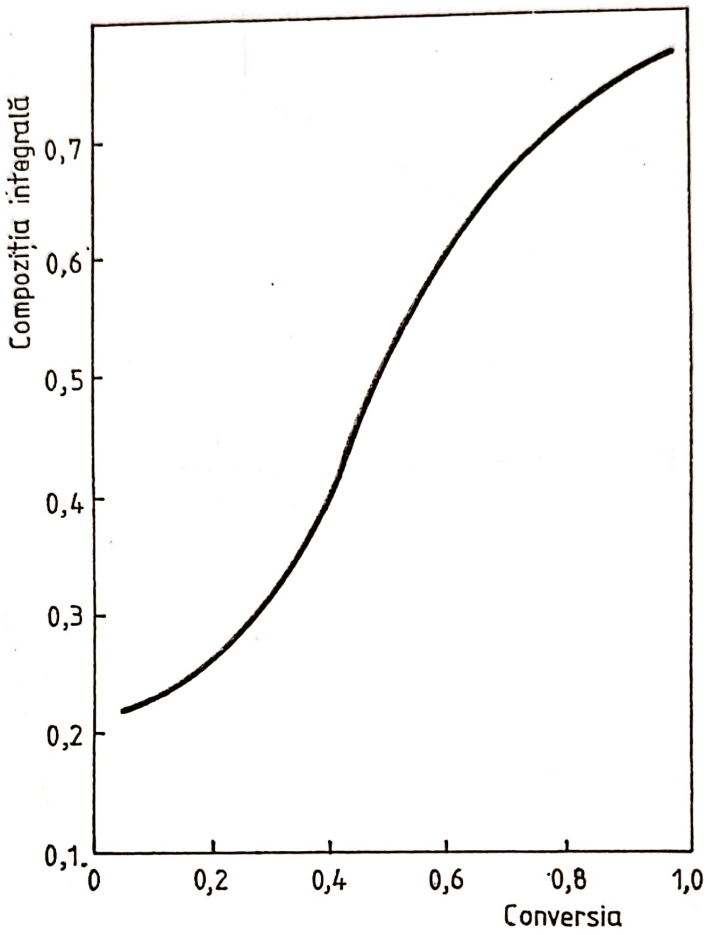


Fig. 3. — Variația compoziției integrale a copolimerului cu conversia.

Dacă se calculează variația densității unităților stirenice de-a lungul catenei unui bloc-copolimer obținut prin copolimerizarea anionică a unui amestec de butadienă cu stiren, se obține rezultatul prezentat în figura 5 pentru cazul unui copolimer conținînd 75% stiren, în care pe abscisă este trecută lungimea catenei complet extinse (suma lungimilor legăturilor chimice care formează catena principală). Se observă că, deși copolimerul este foarte bogat în stiren, blocul butadien-stirenic statistic ocupă circa jumătate din lungimea catenei, fapt care explică efectul său important asupra unora dintre proprietățile fizice și mecanice ale bloc-copolimerului.

Au fost sintetizate loturi de bloc-copolimeri Eltar-V cu compoziții diferite (dar care se încadrează în domeniul de concentrații de stiren uzual al rășinilor sti-

Scanned with OKEN Scanner

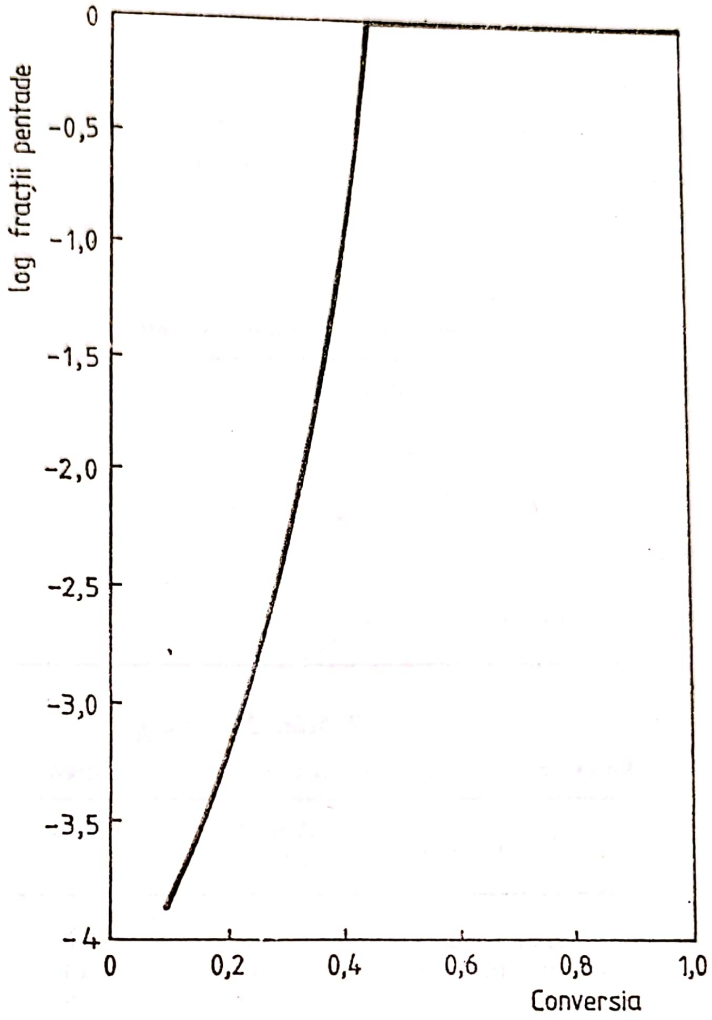


Fig. 4. — Variația conținutului instantaneu de pentade centrate pe stiren -ssSss- (microblocuri) cu conversia.

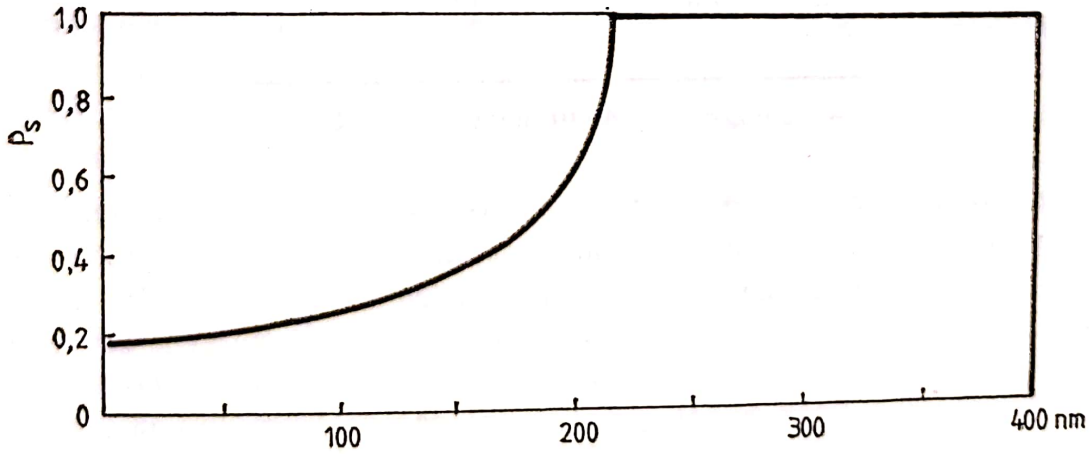


Fig. 5. — Variația densității unităților stirenice de-a lungul catenei unui bloc-copolimer cu 75% stiren.

Scanned with OKEN Scanner

ren-butadienice) și cu mase moleculare apropiate. Principalele caracteristici ale acestora sînt date în tabelul 1.

Amestecurile de rășini stirenice cu alți elastomeri, șarje active (negru de fum), șarje inactive, grupa de vulcanizare etc., au fost realizate pe valț. Amestecurile au fost vulcanizate în prese încălzite cu abur, iar plăcile rezultate au servit la determinarea proprietăților fizico-mecanice.

Tabelul 1

Proprietățile rășinilor stirenice

Proba	Stiren legat %	$\overline{M}_v$, g·mol^{-1}
1	65	55 000
2	69,5	46 000
3	72,5	50 000
4	77	53 000
Duranit	85	

Tabelul 2

Amestecuri de cauciuc natural cu rășini stirenice

Component	Amestec cu negru de fum	Amestec alb
Cauciuc natural	100	100
Rășină stirenică	40	40
Oxid de zinc	5	5
Acid stearic	3	3
Negru de fum HAF	20	—
Ultrasil VN 3	—	20
Trietanolamină	—	1,2
Vulcacit DM	1,6	1,8
Sulf	2,5	2,5

Vulcanizare timp de 10 minute la 146°C.

Într-o primă serie de experiențe s-a urmărit determinarea efectului compoziției chimice a rășinii stirenice (conținutul de stiren) asupra proprietăților fizico-mecanice ale unor amestecuri pe bază de cauciuc natural menținînd constantă proporția de rășini la 40 phr. S-au realizat amestecuri șarjate cu șarje active (negru de fum HAF și silice coloidală) a căror compoziție este redată în tabelul 2.

Variația modulului de tracțiune la alungire 300% este prezentată în figura 6. Se observă că rășinile stirenice produc o ranforsare al cărei efect crește cu conținutul de stiren, iar structura rășinii pare a nu influența acest efect (amestecurile

Scanned with OKEN Scanner

conținînd Duranit 15 S se plasează pe aceeași familie de curbe). Diferențele datorate celor două șarje folosite (negru de fum și silice) se păstrează practic constante pe întregul interval studiat.

Duritatea, care reprezintă o măsură a modulului de compresiune la deformări mici, prezintă o alură asemănătoare curbelor de modul, cu diferența că la

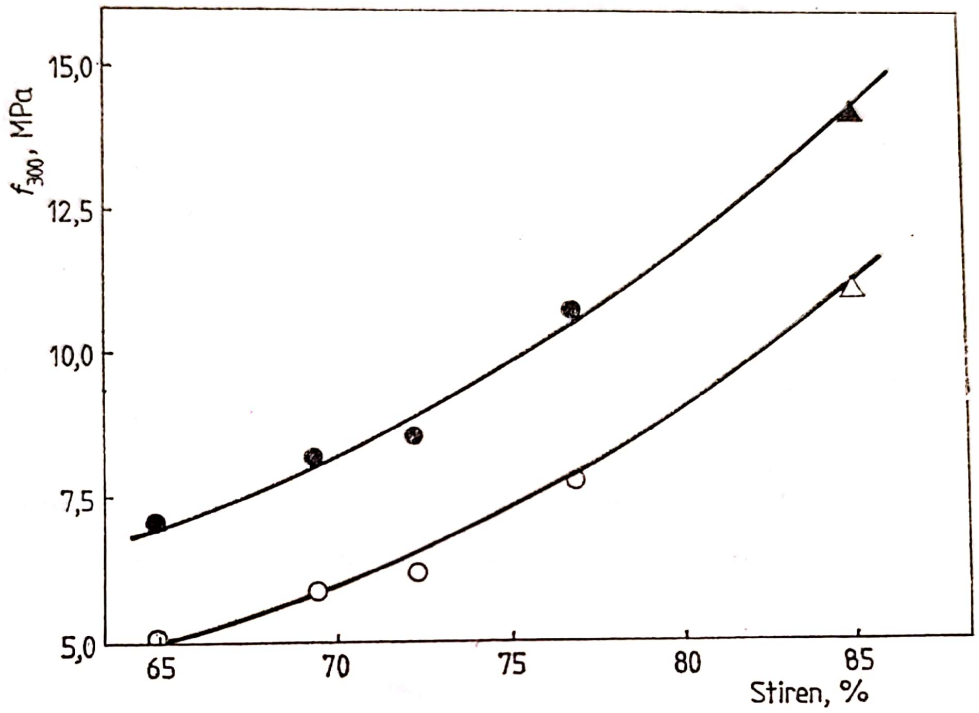


Fig. 6. — Variația modulului la alungire 300% în funcție de conținutul de stiren din rășina stirenică.
○, △ — amestecuri albe; ●, ▲ — amestecuri cu negru de fum.

concentrații mai reduse de stiren în rășină creșterea durității amestecurilor albe este mai accentuată (fig. 7).

Rezistența la rupere crește rapid cu concentrația de stiren din bloc-copolimerii folosiți, în cazul amestecurilor negre. Rășina Duranit 15 S, obținută prin polimerizare în emulsie, prezintă o comportare diferită, efectul acesteia (la un conținut de 85 % stiren) fiind practic egal cu cel al unui bloc-copolimer cu 65 % stiren. În cazul amestecurilor albe, la care rezistența la tracțiune crește în măsură mai mică, comportarea rășinii Duranit 15 S este mai puțin diferită de cea a bloc-copolimerilor (fig. 8).

Efectul de ranforsare al rășinilor stirenice se face simțit și în cazul rezistenței la sfîșiere, după cum rezultă din figura 9. Creșterea rezistenței la sfîșiere, mai accentuată la amestecurile conținînd negru de fum, poate fi pusă în legătură cu fectele visco-elastice produse prin mărirea fracției de volum a domeniilor poli-

Scanned with OKEN Scanner

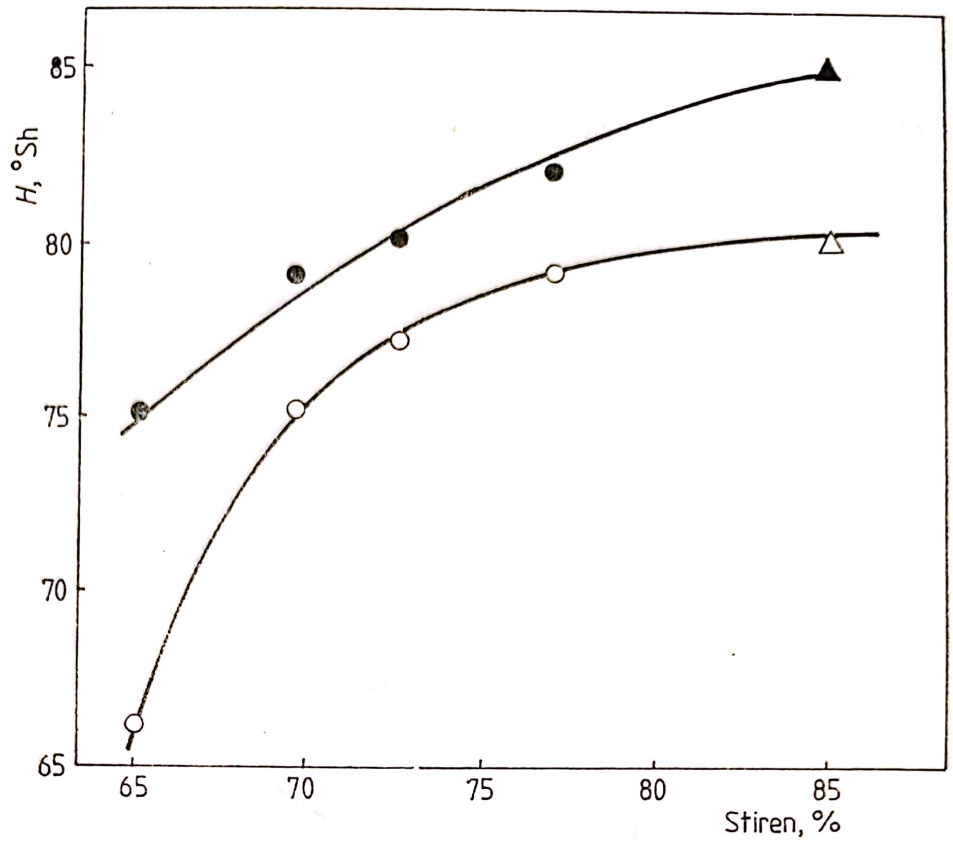


Fig. 7. — Variaţia densităţii în funcţie de conţinutul de stiren din răşina stirenică.
○, △ — amestecuri albe; ●, ▲ — amestecuri cu negru de fum.

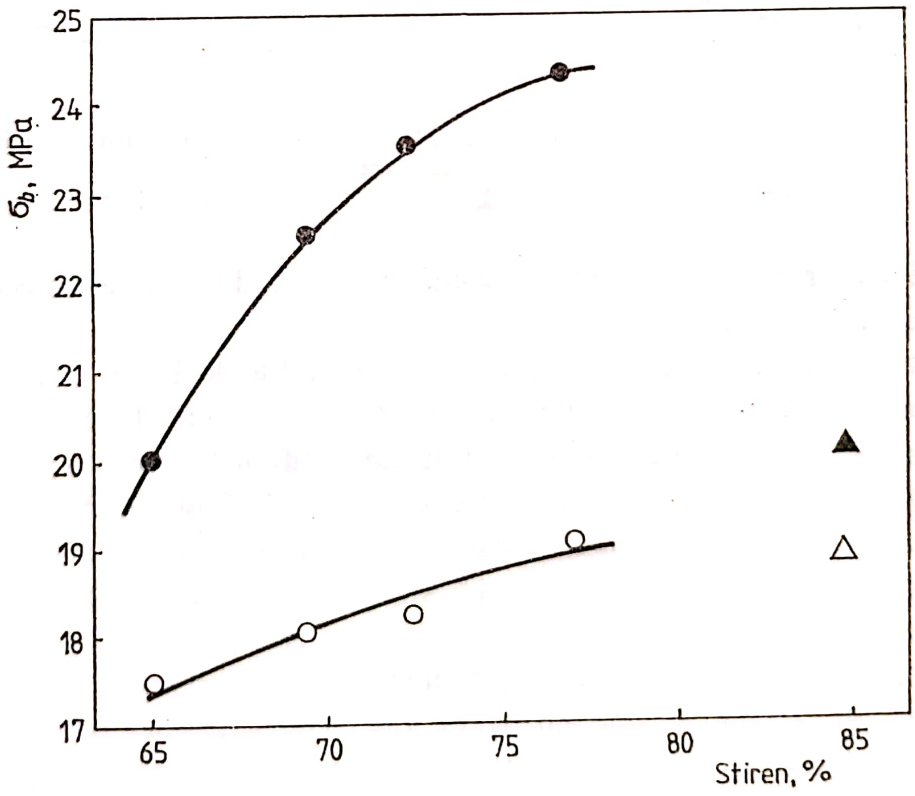


Fig. 8. — Variaţia rezistenţei la rupere în funcţie de conţinutul de stiren din răşina stirenică.
○, △ — amestecuri albe; ●, ▲ — amestecuri cu negru de fum.

Scanned with OKEN Scanner

stirenice din elastomer, care intervin în mecanismele disipative de energie implicate în procesul de sfîşiere.

Alungirea la rupere scade, după cum era de aşteptat, prin creşterea proporţiei de stiren din răşină. În toate cazurile, alungirea la rupere a amestecurilor şarjate cu Ultrasil este mai ridicată faţă de aceea a amestecurilor şarjate cu negru de fum, ceea ce reflectă diferenţele dintre activitatea celor două şarje (fig. 10).

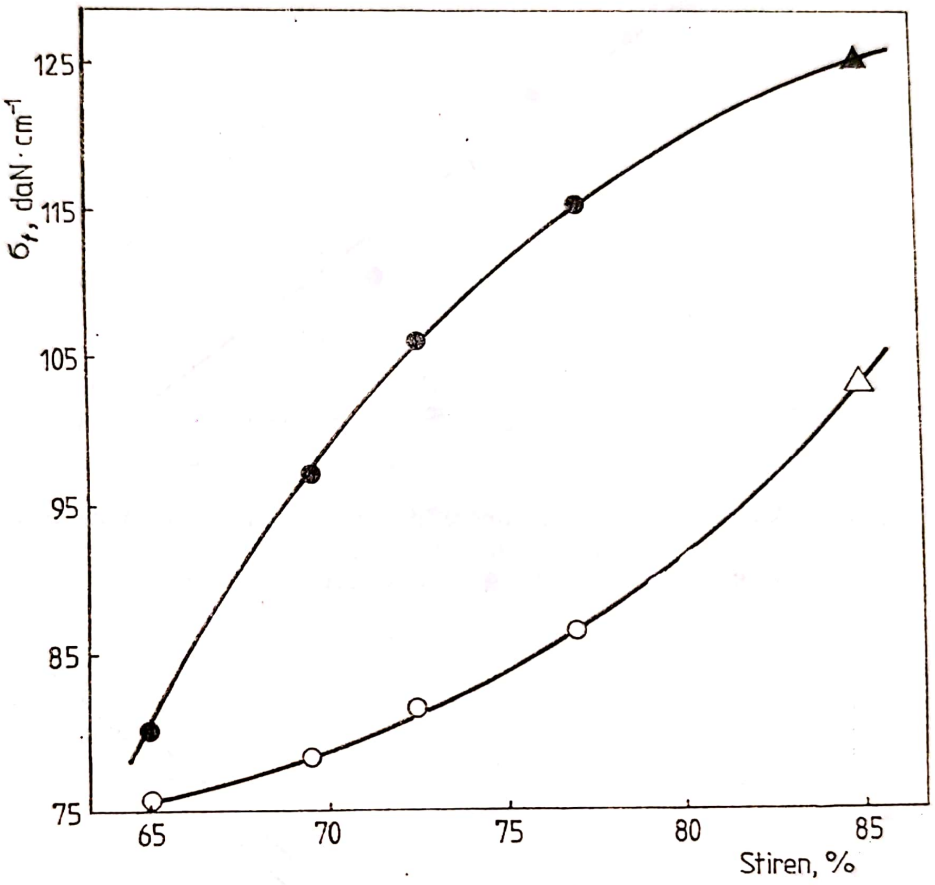


Fig. 9. — Variaţia rezistenţei la sfîşiere în funcţie de conţinutul de stiren din răşina stirenică.
○, △ — amestecuri albe; ●, ▲ — amestecuri cu negru de fum.

Alungirea remanentă creşte cu conţinutul de stiren din răşină. Aceasta este o indicaţie că la deformări mari ale elastomerului şarjat cu răşină are loc alungirea ductilă a domeniilor polistirenice, un fenomen ireversibil al cărui efect este cu atît mai accentuat, cu cît fracţia de volum a acestora este mai ridicată (fig. 11).

Într-o altă serie de experienţe s-a studiat efectul conţinutului de stiren adăugat ca răşină asupra proprietăţilor fizico-mecanice ale unor amestecuri pe bază de cauciuc butadien-α-metilstirenic (CAROM 1502 şarjat cu 50 părţi cretă precipitată la 100 părţi polimer de bază). Compoziţia amestecurilor este redată în tabelul 3.

Modulul acestor amestecuri prezintă o creştere liniară cu conţinutul de stiren

Scanned with OKEN Scanner

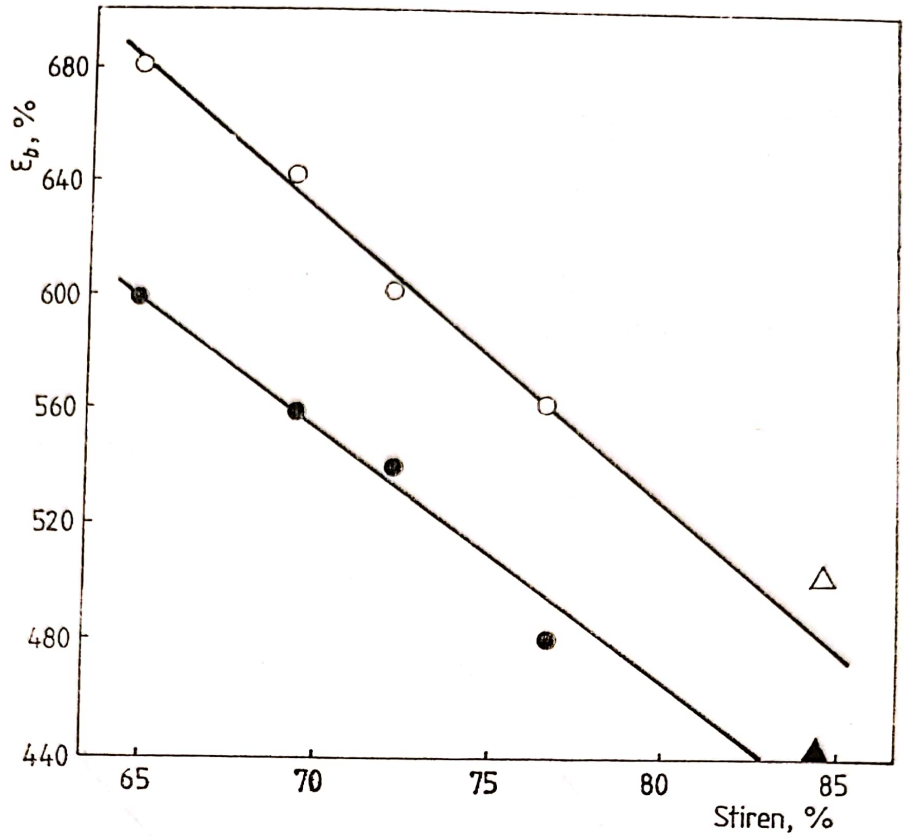


Fig 10. — Variaţia alungirii la rupere în funcţie de conţinutul de stiren din răşina stirenică.
○, △ — amestecuri albe; ●, ▲ — amestecuri cu negru de fum.

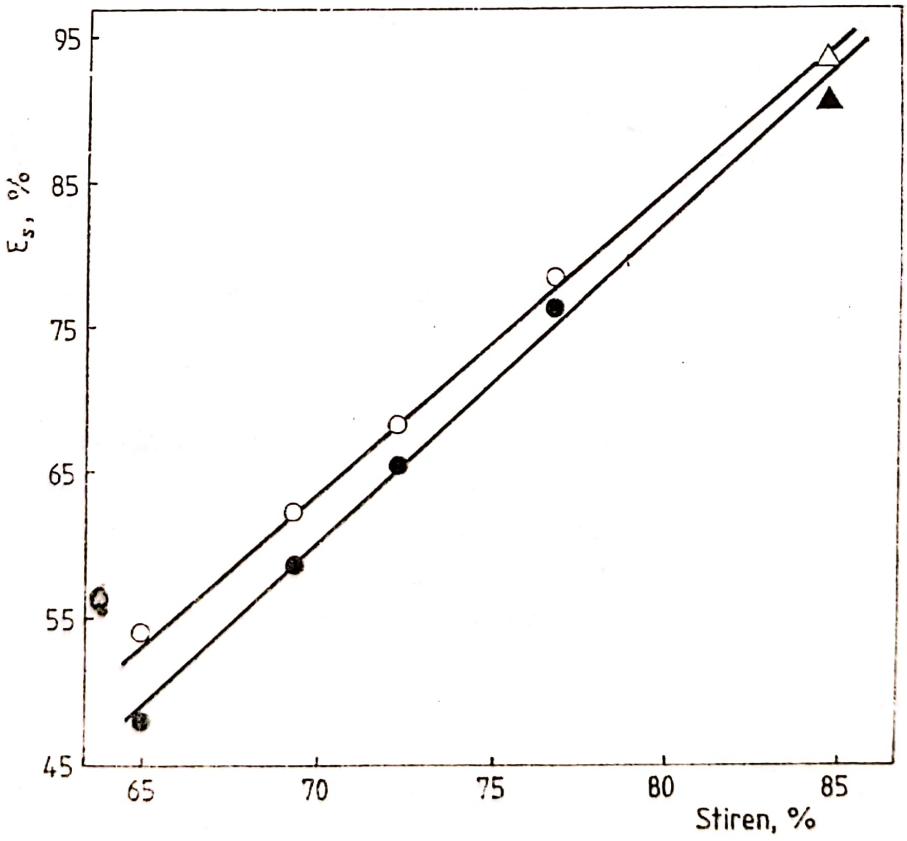


Fig. 11. — Variaţia alungirii remanente în funcţie de conţinutul de stiren din răşina stirenică.
○, △ — amestecuri albe; ●, ▲ — amestecuri cu negru de fum.

Scanned with OKEN Scanner

din amestec, după cum se observă din datele prezentate în figura 12 (amestecurile cu Duranit 15 S au alungiri la rupere sub 300 %).

Duritatea creşte de asemenea liniar cu conţinutul de stiren adăugat ca răşină, între amestecurile conţinînd bloc-copolimeri cu conţinut ridicat de stiren şi cele conţinînd Duranit, diferenţele fiind nesemnificative (fig. 13).

Tabelul 3

Amestecuri de cauciuc CAROM 1502 cu răşini stirenice

Component	Părţi greutate
CAROM 1502	100
Răşină stirenică	variabil
Oxid de zinc	5
Acid stearic	3
Antioxidant DS	1,5
Zeosil 45	10
Trietanolamină	0,5
Cretă precipitată	50
Vulcacit DM	2,4 *)
Vulcacit D	2,7 *)
Sulf	3,3 *)

*) la 100 părţi butadienă din amestec.
Vulcanizare timp de 40 minute la 146°C.

Rezistenţa la rupere prezintă o creştere accentuată cu conţinutul de stiren adăugat ca răşină. Aceasta îşi are explicaţia în faptul că odată cu conţinutul de stiren creşte şi fracţia de volum a domeniilor polistirenice, domenii care sînt implicate în fenomenul de disipare a energiei în timpul tracţiunii, ceea ce are ca urmare încetinirea propagării microfisurilor formate. Fenomenul este mai accentuat în cazul bloc-copolimerilor obţinuţi prin polimerizare anionică, deoarece aceştia conţin o fracţie mai mare de stiren sub formă de blocuri în comparaţie cu Duranit 15 S (fig. 14), iar rezistenţa la sfîşiere prezintă de asemenea o creştere liniară cu conţinutul de stiren, după cum se poate observa în figura 15, explicaţia fiind aceeaşi ca şi în cazul rezistenţei la rupere.

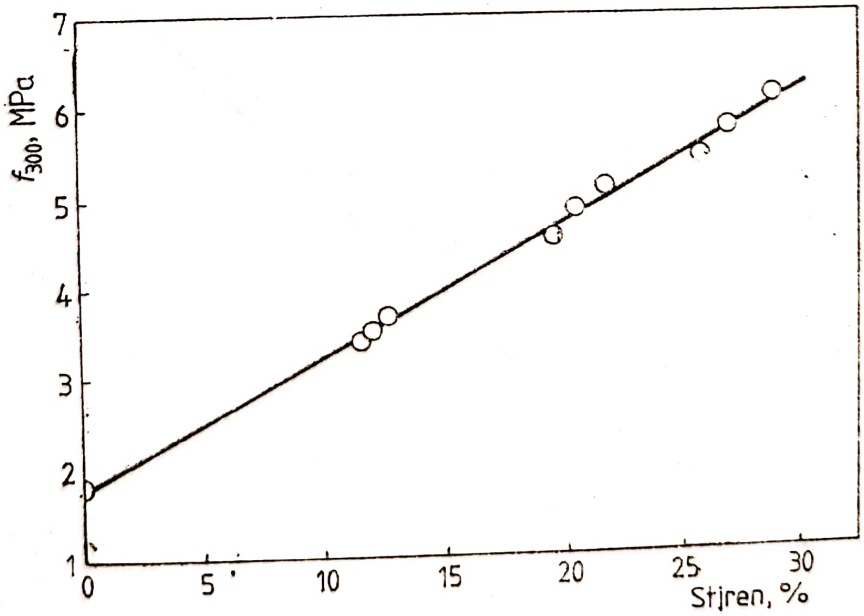


Fig. 12. — Variaţia modulului la alungire 300% în funcţie de stirenul adăugat ca răşină stirenică.

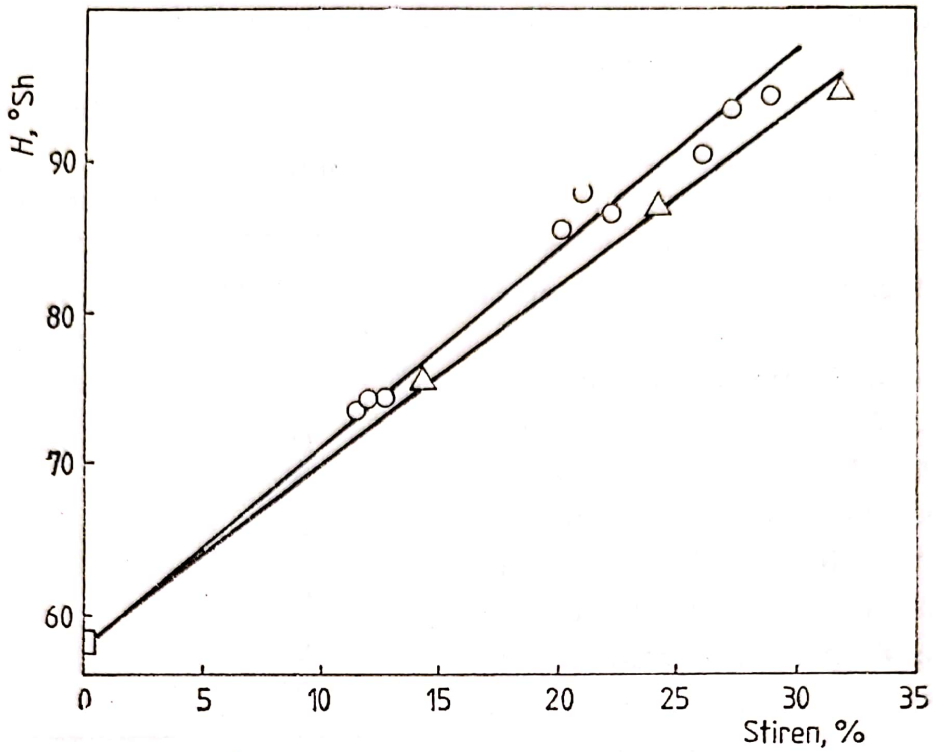


Fig. 13. — Variația durității în funcție de stirenul adăugat ca rășină stirenică.
o — amestecuri pe bază de Eltar-V; △ — amestecuri pe bază de Duranit 15 S.

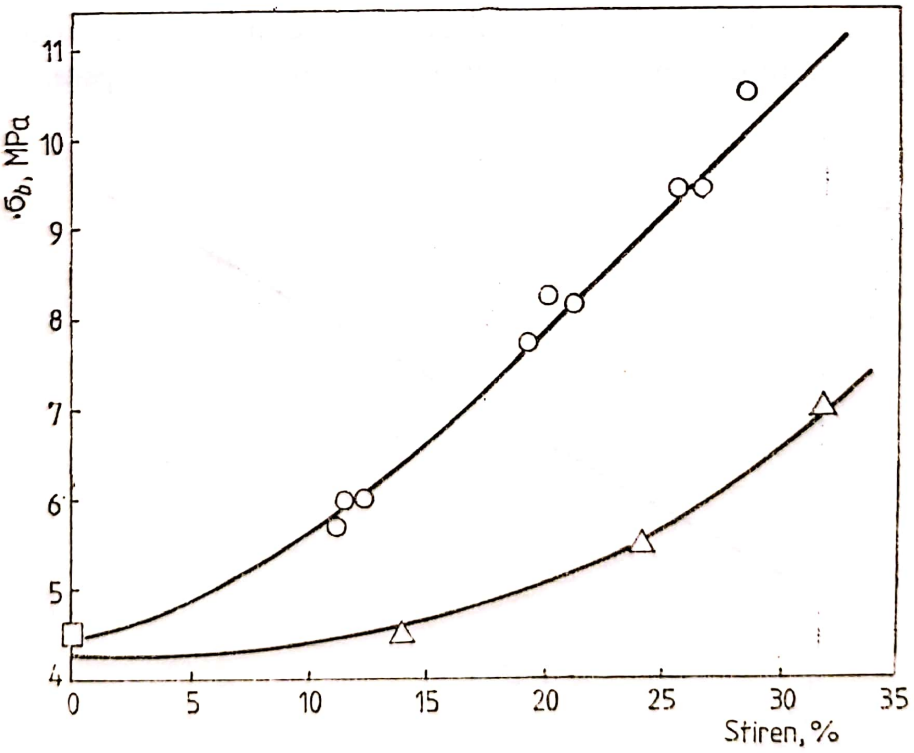


Fig. 14. — Variația rezistenței la rupere în funcție de stirenul adăugat ca rășină stirenică.
o — amestecuri pe bază de Eltar-V; △ — amestecuri pe bază de Duranit 15 S.

Scanned with OKEN Scanner

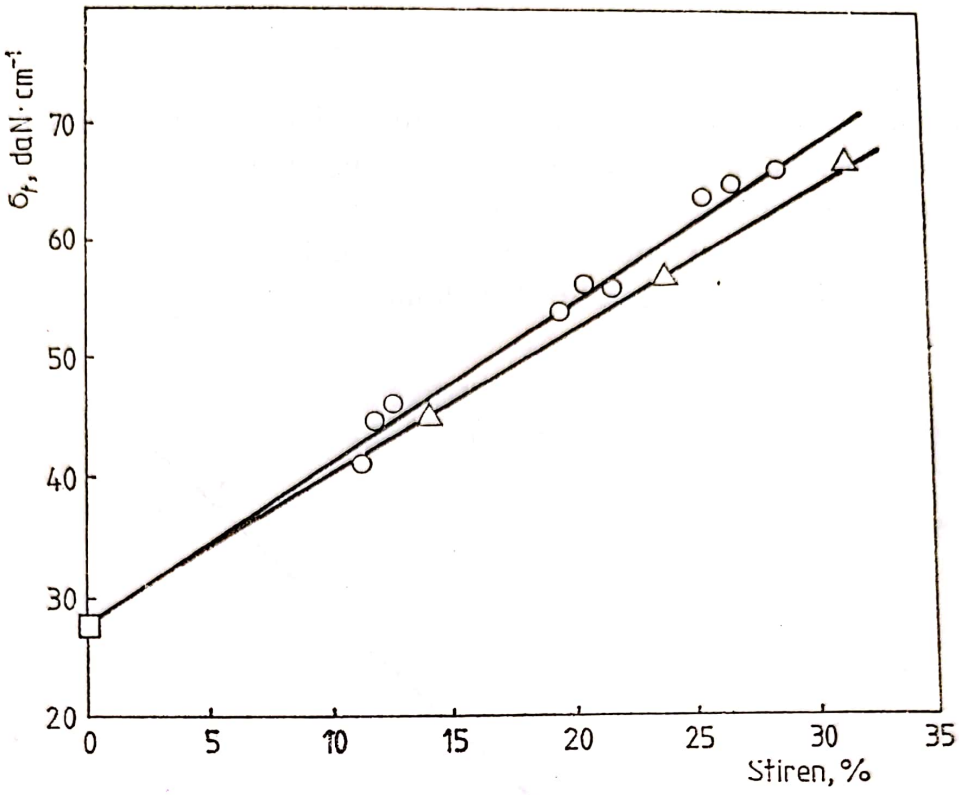


Fig. 15. — Variația rezistenței la sfîșiere în funcție de stirenul adăugat ca rășină stirenică.
o — amestecuri pe bază de Eltar-V; △ — amestecuri pe bază de Duranit 15 S.

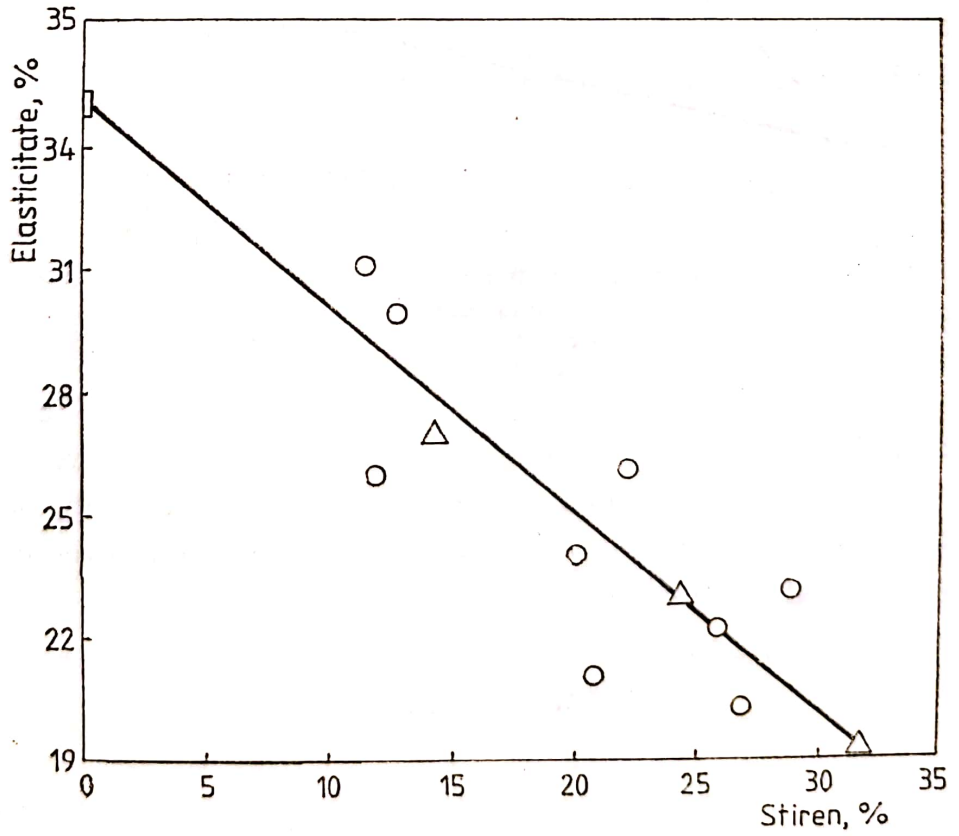


Fig. 16. — Variația elasticității în funcție de stirenul adăugat ca rășină stirenică.
o — amestecuri pe bază de Eltar-V; △ — amestecuri pe bază de Duranit 15 S.

Scanned with OKEN Scanner

Elasticitatea scade cu creșeterea conținutului de stiren adăugat ca rășină, datorită efectului de diluare a rețelei elastice a materialului (fig. 16), iar alungirea remanentă crește cu mărirea procentului de stiren. Creșterea este mai pronunțată în cazul bloc-copolimerilor obținuți prin polimerizare anionică, deoarece apare și fenomenul de deformare ireversibilă a domeniilor în timpul alungirii, fenomen ilustrat în figura 17.

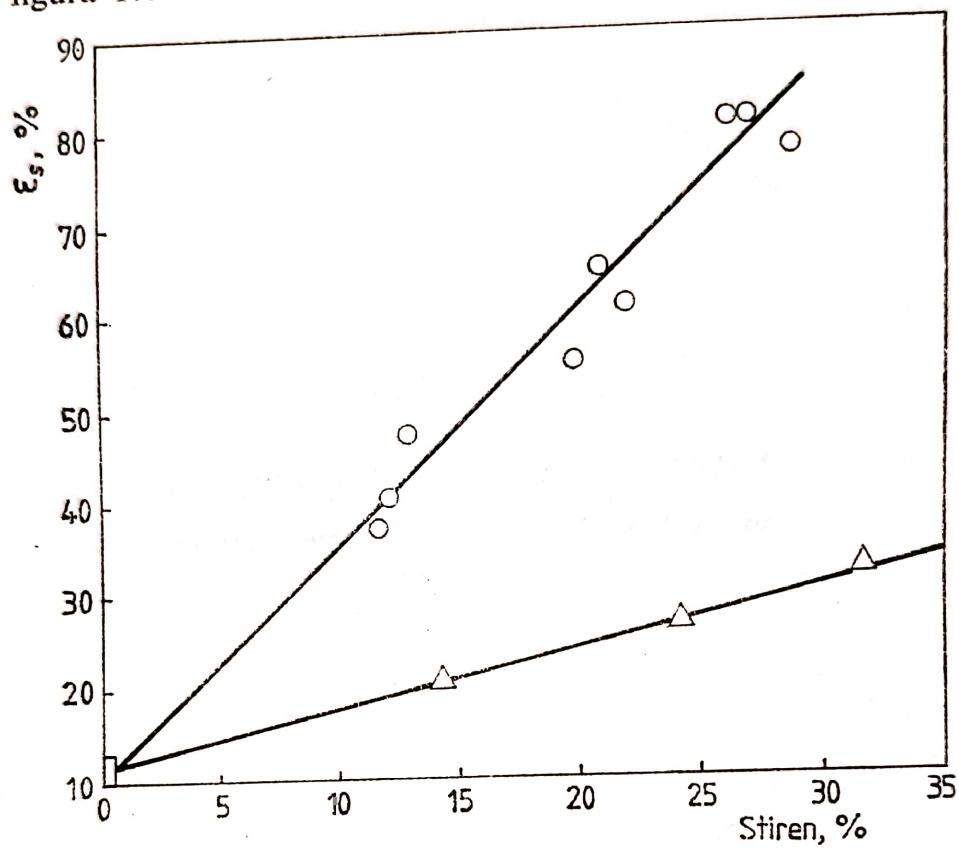


Fig. 17. — Variația alungirii remanente în funcție de stirenul adăugat ca rășină stirenică.
o — amestecuri pe bază de Eltar-V; △ — amestecuri pe bază de Duranit 15 S.

Din cele arătate rezultă că rășinile cu conținut ridicat de stiren, sintetizate prin copolimerizarea anionică a unui amestec de butadienă și stiren, prezintă proprietăți de ranforsare superioare în amestec cu elastomerii vulcanizabili convenționali, ceea ce le conferă posibilități largi de utilizare.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Ohlinger, F. Bandermann, *Makromol. Chem.*, **181**, 1935 (1980).
2. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, G. Benescu, R. Tănăsescu, în: E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, București, 1981, p. 225.

Scanned with OKEN Scanner

UNELE ASPECTE ALE INIȚIERII ȘI DISTRIBUȚIEI MASELOR MOLECULARE ÎN POLIMERIZAREA ANIONICĂ A STIRENULUI*)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU,
IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN,
P. GHIOCA, V. ILIE

Studiul polimerizării anionice prezintă atît un interes teoretic cît și unul practic, în principal în legătură cu sinteza bloc-copolimerilor butadien-(sau izopren-) stirenici (elastomeri termoplastici), sinteză în care polistiril-litiul este un intermediar cheie. Una din condițiile importante pe care trebuie să le îndeplinească polistiril-litiul pentru ca acești elastomeri să posede proprietăți mecanice bune, este o distribuție îngustă a maselor moleculare [1]. În general, dacă sînt îndeplinite așa-numitele „condiții Flory" (inițiere rapidă, lipsa reacțiilor de terminare sau de transfer, reactivitatea egală a tuturor centrilor activi, absența depolimerizării și lipsa gradienților de concentrație și de temperatură), prin polimerizarea anionică a stirenului se obțin polimeri cu distribuție îngustă [2]. Pentru inițiere rapidă se preferă s-butil-litiul, un catalizator mai rapid decît cei mai mulți compuși organolitici [3]. Dacă însă, din motive de accesibilitate sau de stabilitate se utilizează un catalizator mai lent, ca n-butil-litiul, inițierea poate fi accelerată pe următoarele căi:

— prin modificarea catalizatorului cu baze Lewis; bazele mai tari accelerează inițierea, dar în același timp au un efect nedorit asupra microstructurii blocului polidienic următor, în schimb bazele slabe nu alterează microstructura, sau

— prin alegerea adecvată a temperaturii de reacție pentru a favoriza inițierea față de reacția de propagare.

*) Lucrare prezentată la al V-lea Microsimpozion Internațional de Polimerizare Ionică Praga, 26—29 iulie 1982.

Acta Polymerica, **34**, *11/12*, 683 (*1983*).

Scanned with OKEN Scanner

Metoda cinetică se bazează pe diferența dintre energia de activare a inițierii (E_i) și a propagării (E_p). Dacă $E_i > E_p$, inițierea este favorizată de temperaturile mai ridicate, iar dacă $E_i < E_p$ dimpotrivă, inițierea este favorizată de temperaturile de reacție mai coborîte [4, 5].

Evident, uzitarea metodei cinetice implică cunoașterea cineticii de inițiere și respectiv de propagare. Unele aspecte ale reacției de propagare au fost studiate într-o lucrare anterioară [6].

Tabelul 1

Studii privind inițierea polimerizării anionice a stirenului în solvenți aromatici (benzen)

Catalizator	$[I]_0$ mol·l^{-1}	$\overline{M}_s^{*)}$ g·mol^{-1}	Grad de reacție față de		Energie de activare J·mol^{-1}	Metoda	Bibliografie
			catalizator	monomer			
n-C_4H_9Li	0,0388—0,15	2300—15 000	1/6	1	75 300	uv	[13]
n-C_4H_9Li	0,03—1,29	100 —1770	1/3	1	—	uv	[14]
n-C_4H_9Li	0,0049—0,0161	10 400—41 600	1	1	47 400	GLC	[9]
n-C_4H_9Li			1/4	1	—	uv	[10]
t-C_4H_9Li	0,0001—0,01	100	1	0	—	uv	[3]
n-C_4H_9Li**)	0,0026—0,0087	12 000—40 000	1	1	—	GLC	[3]

*) Masă moleculară medie stoechiometrică (grame monomer/moli catalizator).
**) Solventul, toluen.

Unele date publicate referitoare la inițierea polimerizării stirenului cu catalizatori organo-litici sînt prezentate în tabelul 1. Se poate observa neconcordanța acestora privind ordinul de reacție în raport cu catalizatorul, sau energia de activare.

Concepțiile actuale privind inițierea stirenului în hidrocarburi aromatice se bazează în mare măsură pe mecanismul propus de Worsfold și Bywater [7] care comportă disocierea agregatelor primare de alchil-litiu, urmată de reacția unimerilor cu moleculele de monomer:

$$(\text{n-}C_4H_9Li)_6 \rightleftharpoons 6\ \text{n-}C_4H_9Li$$

$$\text{n-}C_4H_9Li + CH_2=\underset{\underset{\text{Ø}}{|}}{CH} \longrightarrow \text{n-}C_4H_9CH_2-\underset{\underset{\text{Ø}}{|}}{CHLi}$$

Brown [11] a criticat acest mecanism pe baze termodinamice, sugerînd în schimb reacția directă a moleculelor de monomer cu agregatele primare de catalizator. În acest caz nu se poate stabili o corelație directă între gradul de asociere a

Scanned with OKEN Scanner

moleculelor de alchil-litiu şi ordinul de reacţie în raport cu catalizatorul în etapa de iniţiere. În lucrarea lor de sinteză, Morton şi Fetters [4] discută în detaliu această problemă.

În lucrarea de faţă se prezintă rezultatele unui studiu asupra cineticii reacţiei de iniţiere a stirenului cu n-butil-litiu în toluen, incluzînd şi date privind efectul temperaturii asupra distribuţiei maselor moleculare a polistirenului.

Purificarea solventului (toluen) şi monomerului (stiren) a fost descrisă într-o lucrare anterioară [6]. Ambele substanţe au fost de puritate grad de polimerizare anionică, provenind din industria petrochimică indigenă. Benzenul, utilizat ca solvent în unele experienţe, a fost purificat prin distilare azeotropă urmată de o redistilare de pe n-butil-litiu. Catalizatorul a fost n-butil-litiul (n-BuLi), fie sintetizat în laboratorul nostru din litiu metalic şi 1-clorbutan în ciclohexan, fie un produs comercial (E. Merck, Darmstadt). Concentraţia soluţiei de catalizator s-a determinat printr-o metodă originală [12].

Reacţiile au fost efectuate într-un reactor de 2 litri cu pereţii din sticlă (Büchi), prevăzut cu un sistem magnetic de agitare, care înlătură pericolul contaminării conţinutului echipat cu un termocuplu calibrat, pentru măsurarea temperaturii, şi cu o sondă ultrasonică de viscozitate, pentru urmărirea viscozităţii amestecului de reacţie. Temperatura din interiorul reactorului a fost menţinută cu o abatere de $\pm 0{,}1°C$ în timpul etapei de iniţiere şi de $\pm 2°C$ în timpul polimerizării propriu-zise.

Densitatea optică s-a măsurat la 445 nm prin pereţii din sticlă ai reactorului, utilizînd un aparat de construcţie proprie (care a cuprins şi părţi dintr-un aparat comercial) conectat la un înregistrator cu răspuns rapid. Pentru a putea determina densitatea optică la conversia totală a catalizatorului, amestecul de reacţie a fost lăsat să stea peste noapte, măsurînd apoi densitatea optică finală. Experienţe preliminare au arătat că în acest interval de timp nu au loc reacţii de dezactivare.

La sfîrşitul fiecărei experienţe concentraţia reală de catalizator s-a determinat prin titrarea anionilor coloraţi cu o soluţie 0,5 N de n-butanol în n-heptan, într-o variantă a metodei utilizate pentru determinarea concentraţiei soluţiilor de catalizator [12].

Conversia monomerului s-a determinat fie prin cromatografie în fază gazoasă pe o coloană de 2 m lungime umplută cu Carbowax/Chromosorb (detector catarometru) utilizînd drept standard intern ciclohexanul, fie gravimetric, după metoda descrisă anterior [6].

Polimerii au fost caracterizaţi prin cromatografie de permeaţie pe gel (GPC) pe un cromatograf Waters 244 cu coloane umplute cu μ-Styragel (10^6, 10^5, 10^4, 10^3 şi $5 \cdot 10^2$ Å) şi pe un aparat Hewlett Packard 1081 cu coloane umplute cu Lichros-

7 – c. 340 30

Scanned with OKEN Scanner

pher 300 și 500. Eluentul a fost de fiecare dată tetrahidrofuranul, cu un debit de 1 ml.min^{-1}. Calibrarea s-a efectuat cu standarde de polistiren Waters și Poliscience.

Inițierea

Inițierea stirenului cu n-butil-litiu a fost investigată la concentrații de catalizatori și rapoarte monomer: catalizator în domenii de interes practic. În aceste condiții, inițierea este relativ rapidă, după cum se ilustrează calitativ în diagrama din figura 1,

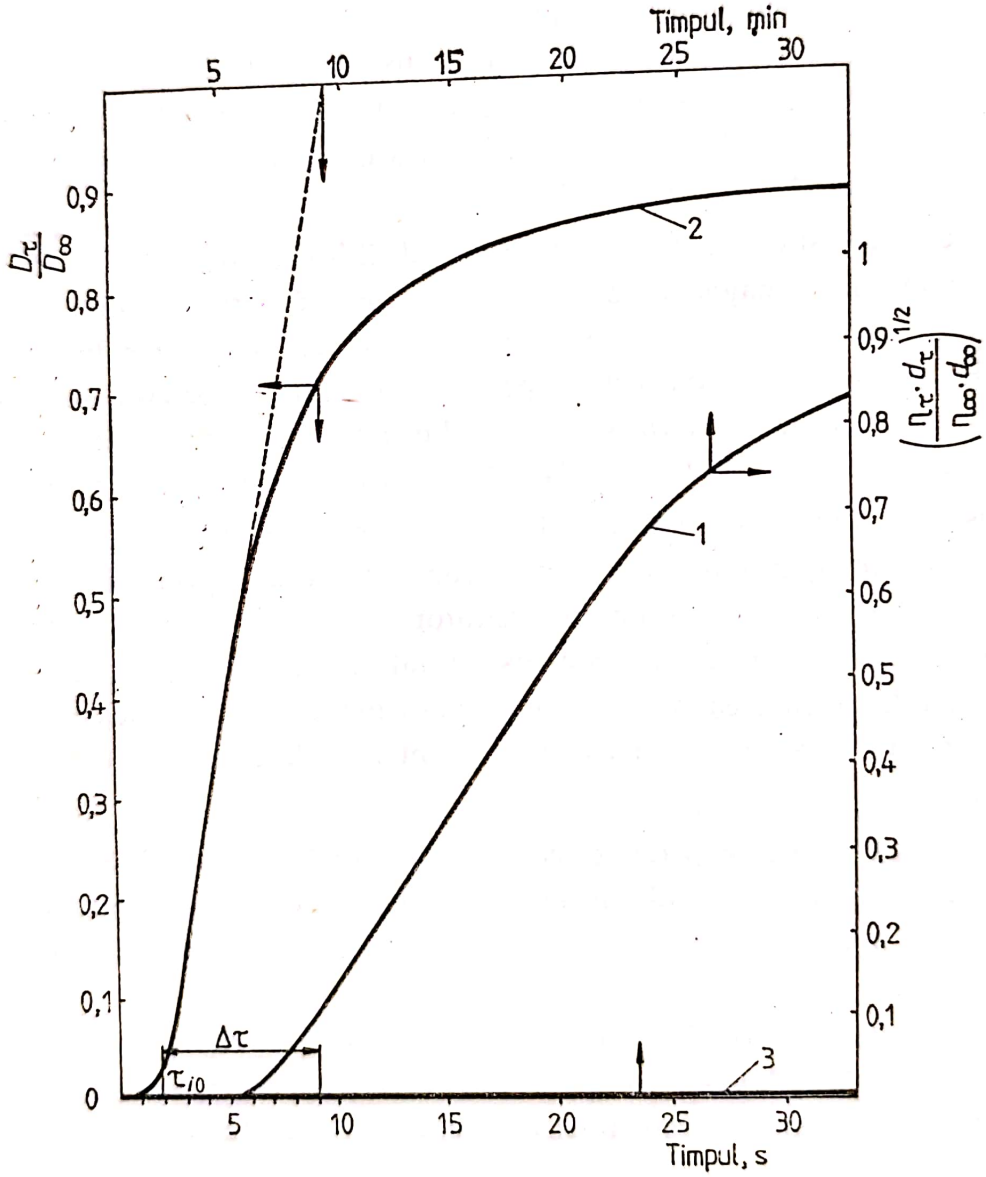


Fig. 1. — Variația produsului viscozitate·densitate (*1*) și a densității optice (*2*) în timp pentru o experiență tipică efectuată la 30°C $[I]_0 = 5{,}43 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}; $[M]_0 = 0{,}787$ mol·l^{-1}. variația densității optice (*3*) la metalarea toluenului cu n-BuLi; $[I] = 6.10^{-3}$ mol·l^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

în care s-au reprezentat densitatea optică în funcţie de timp şi produsul dintre viscozitate şi densitate în funcţie de timp (atenţiune la diferenţele de scară de timp pentru cele două curbe). Se constată că densitatea optică creşte după o scurtă perioadă de întîrziere de la introducerea catalizatorului. Este foarte posibil ca aceasta să nu fie o perioadă de inducţie propriu-zisă, ci doar timpul necesar pentru omogenizarea volumului relativ mare de amestec de reacţie (în majoritatea cazurilor 1,6 l) cu un volum mic, de ordinul mililitrilor, de catalizator. În prelucrarea ulterioară a datelor, drept timp iniţial (τ_0) s-a considerat intersecţia extrapolării porţiunii liniare a curbei cu abscisa. De asemenea, din figura 1 se poate observa că iniţierea este bine separată de propagare.

Vitezele iniţiale de reacţie s-au determinat din diagramele densitate optică-timp, prin extrapolarea tangentelor iniţiale la D_∞ (densitate optică finală la timp „infinit"). În felul acesta se defineşte un interval de timp $\Delta\tau$ (vezi fig. 1). Viteza iniţială de reacţie este dată de relaţia:

$$R_{i,1} = (-\mathrm{d}[\mathrm{I}]/\mathrm{d}\tau)_0 = [\mathrm{I}]_0/\Delta\tau, \ \mathrm{mol}\cdot\mathrm{l}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}. \qquad (1)$$

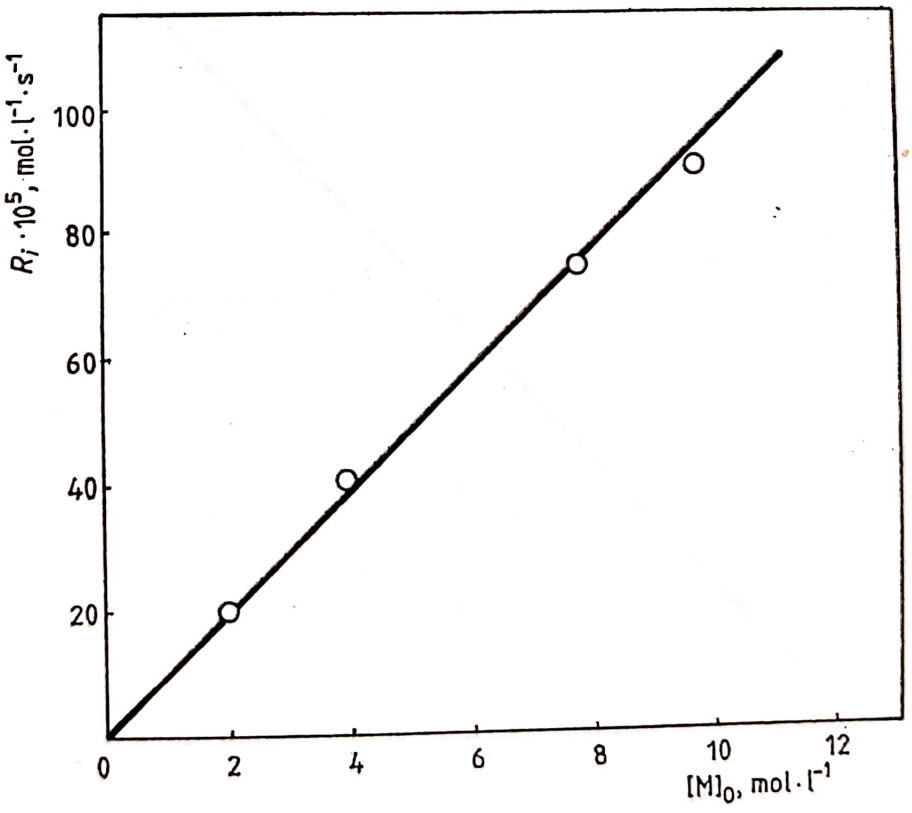


Fig. 2. — Variaţia vitezei de iniţiere ($R_{i,1}$) cu concentraţia de monomer la 30°C $[\mathrm{I}]_0 = 5{,}7\cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}.

Valorile $R_{i,1}$ obţinute pentru o serie de experienţe efectuate la temperatură şi concentraţie de catalizator constante, dar la concentraţii variabile de monomer, sînt reprezentate în figura 2. Se observă că punctele se înscriu pe o dreaptă care trece

Scanned with OKEN Scanner

prin origine. Prin urmare, inițierea este de ordinul întîi în raport cu monomerul, în concordanță cu majoritatea cercetătorilor (vezi tabelul 1).

Pentru a determina ordinul de reacție în raport cu catalizatorul, valorile vitezei de reacție reduse, definită prin relația :

$$k_I = -\frac{d[I]}{d\tau} \cdot \frac{1}{[M]} = k_{i,1}\,[I]^n, \quad s^{-1} \tag{2}$$

au fost reprezentate grafic, pentru o serie de experiențe efectuate la temperatură constantă (16 °C), în funcție de concentrația de catalizator (fig. 3). Panta dreptei, calculată prin metoda celor mai mici pătrate, este $n = 1{,}03$. Se poate deci considera,

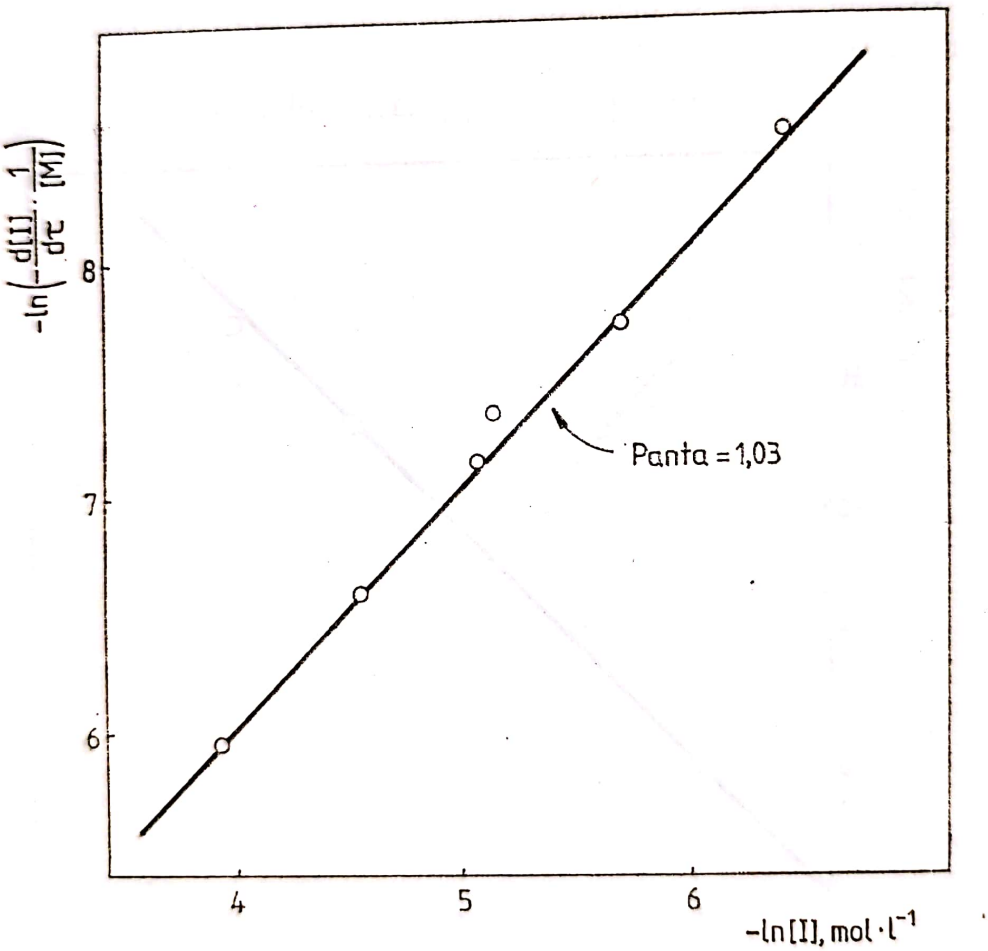


Fig. 3.—Dependența vitezei de inițiere reduse de concentrația de catalizator la 16°C.

că ordinul de reacție în raport cu catalizatorul este egal cu unitatea. Cu toate că această constatare este în dezacord cu mulți alți cercetători care au găsit ordine de reacție fracționare în raport cu catalizatorul, ea nu trebuie considerată ca o indicație

Scanned with OKEN Scanner

a existenței catalizatorului exclusiv sub formă unimeră. Pe de altă parte, este probabilă participarea moleculelor de solvent în reacția de inițiere. S-a determinat efectul temperaturii asupra constantei de viteză a reacției reprezentînd într-o diagramă Arrhenius valorile medii ale lui $k_{i,1}=-(d[I]/d\tau)/([M][I])$, ($l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) cal-

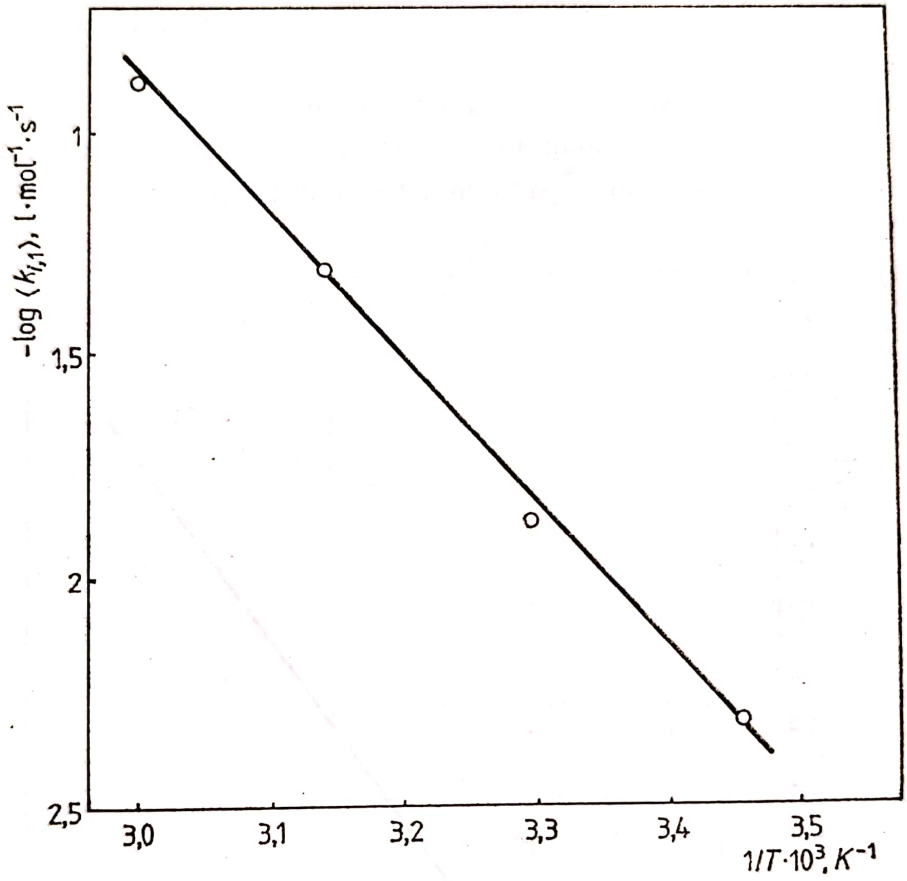


Fig. 4. — Efectul temperaturii asupra constantei de viteză a reacției de inițiere.

culate pentru toate experiențele efectuate la fiecare din cele patru temperaturi (16, 30, 45, 60°C) (fig. 4). Aplicînd metoda celor mai mici pătrate la prelucrarea datelor pentru această etapă a reacției, s-a obținut pentru energia aparentă de activare valoarea $E_{i,1} = 26\,300\ J \cdot mol^{-1}$ și un factor de frecvență $A_{i,1} = 5{,}46 \cdot 10^3\ l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$.

Pentru E_i și A_i s-au obținut valori scăzute și de către Cramond, Lawry și Urmin [5], studiind prin spectrofotometrie inițierea izoprenului în benzen, respectiv $E_i = 18\,000\ J \cdot mol^{-1}$ și $A_i = 10^2\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$. Acest fapt a fost explicat prin formarea unui complex cu scăderea corespunzătoare a entropiei.

Scanned with OKEN Scanner

Viteza de reacție pentru etapa de reacție studiată optic poate fi deci exprimată cu următoarea ecuație:

$$R_{i,1} = -\frac{d[I]}{d\tau} = 5{,}46 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{26\,300}{RT}\right)[I][M],\ \text{mol}\cdot l^{-1}\cdot s^{-1}$$

(R în $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$).

Deoarece ordinul de reacție în raport cu catalizatorul este egal cu unitatea, este justificată utilizarea unei diagrame de ordinul întîi la interpretarea datelor de densitate optică. Acesta poate fi valabil chiar pentru porțiuni relativ întinse ale

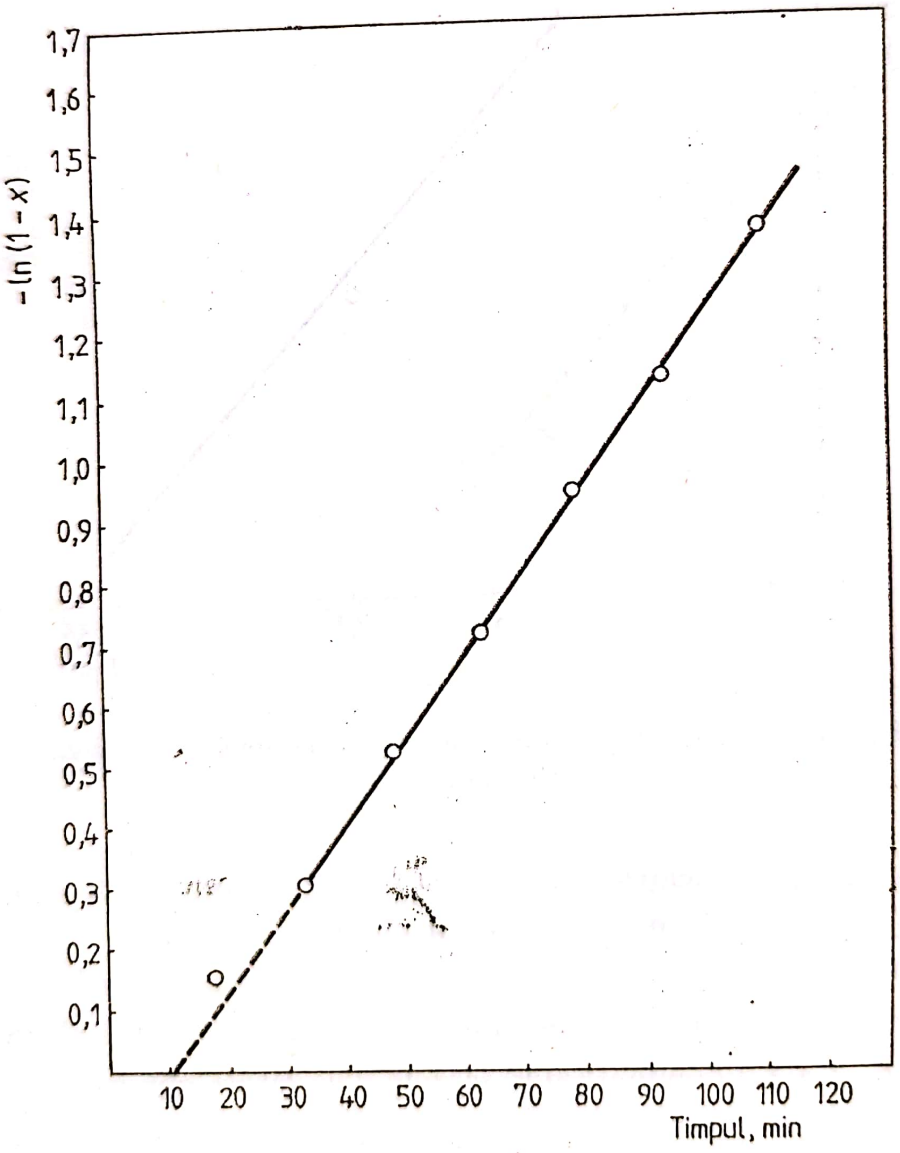


Fig.5.—Diagrama conversiei de monomer—timp de ordinul întîi pentru o experiență efectuată la 16°. $[M]_0 = 0{,}6\ mol\cdot l^{-1}$; $[I]_0 = 0{,}0219\ mol\cdot l^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

curbei de densitate optică (curba *1*, figura 1), cînd monomerul nu este consumat în proporţie semnificativă, respectiv în primele minute de reacţie. Acest fapt este demonstrat prin curba *2* din figura 1 şi prin diagrama tipică de ordinul întîi pentru conversia de monomer din figura 5.

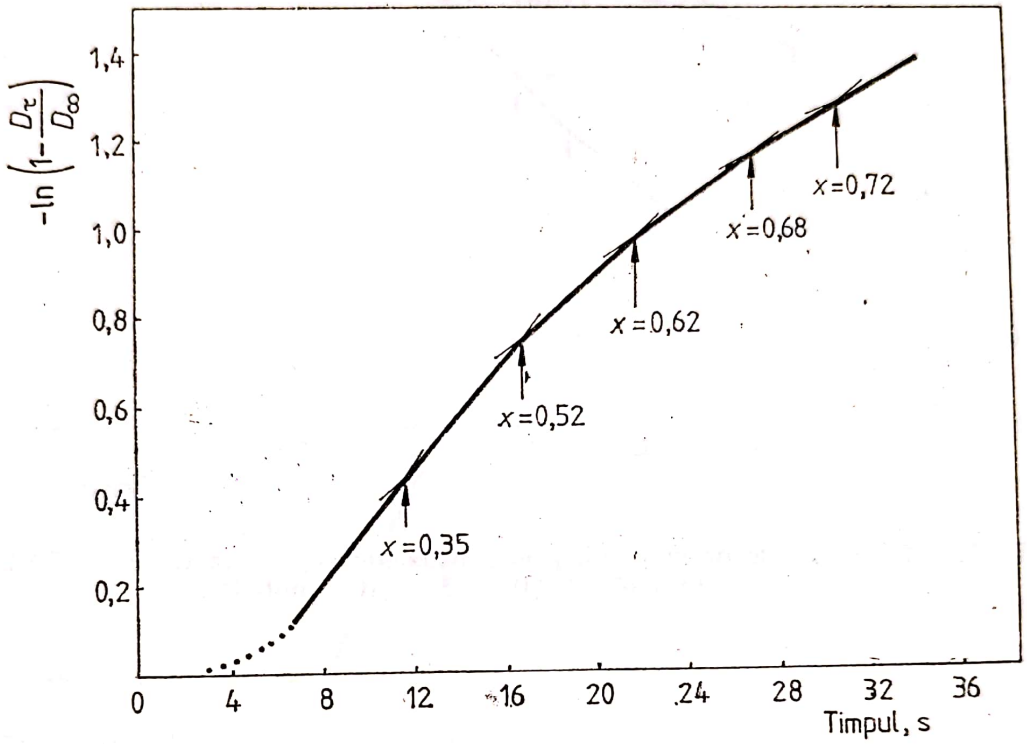


Fig. 6. — Diagramă de ordinul întîi pentru densitatea optică în toluen la 30°C. $[M]_0 = 0{,}197$ mol·l^{-1}; $[I]_0 = 5{,}8 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}.

O asemenea interpretare a datelor evidenţiază un aspect interesant ilustrat în diagramele reprezentative din figurile 6—9. Lăsînd la o parte primele momente ale procesului, cînd coexistă procesul fizic de amestecare a catalizatorului cu reacţia chimică a iniţierii, curba se compune dintr-un număr de segmente drepte relativ bine definite, care se intersectează în puncte de tranziţie cinetică.

La analiza cinetică a curbelor de densitate optică, înregistrate pentru experienţele efectuate în studiul de faţă, s-a identificat un număr relativ mare de asemenea tranziţii. În general însă, diagramele de ordinul întîi trasate pentru experienţele individuale prezintă un număr limitat de tranziţii, cele care apar la conversii de catalizator ridicate fiind mult mai uşor de detectat. Tranziţiile care au loc la conversii mici se observă cel mai bine în cazul iniţierilor lente (de exemplu în cazul reacţiilor efectuate la temperaturi scăzute şi/sau la concentraţii reduse de catalizator), spre deosebire de tranziţiile la conversii ridicate care pot fi detectate mai uşor în cazul reacţiilor mai rapide (vezi fig. 6 şi respectiv 7). Schimbarea solventului de polimerizare din toluen în benzen nu pare să afecteze aspectul general al fenomenului,

Scanned with OKEN Scanner

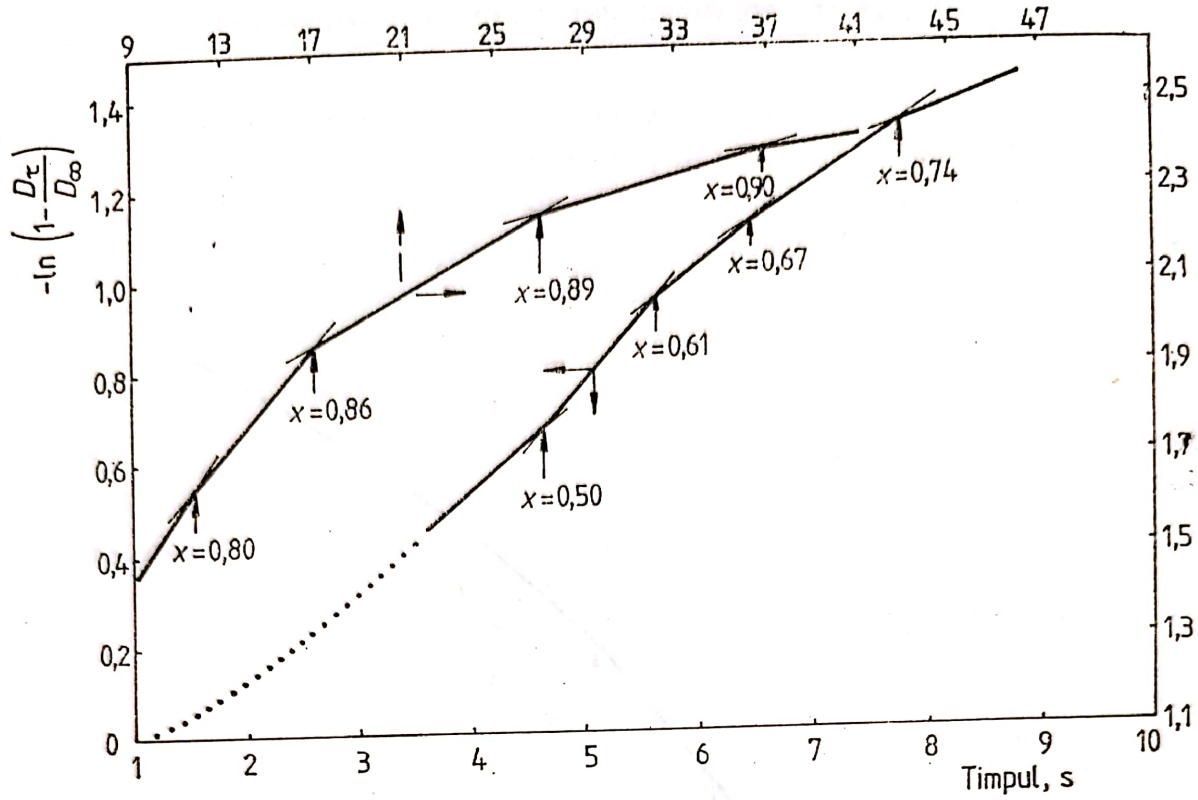


Fig. 7. — Diagramă de ordinul întîi pentru densitatea optică în toluen la 30°C. $[M]_0 = 0{,}98$ mol·l^{-1}; $[I]_0 = 5{,}31 \cdot 10^{-3}$ mol· l^{-1}.

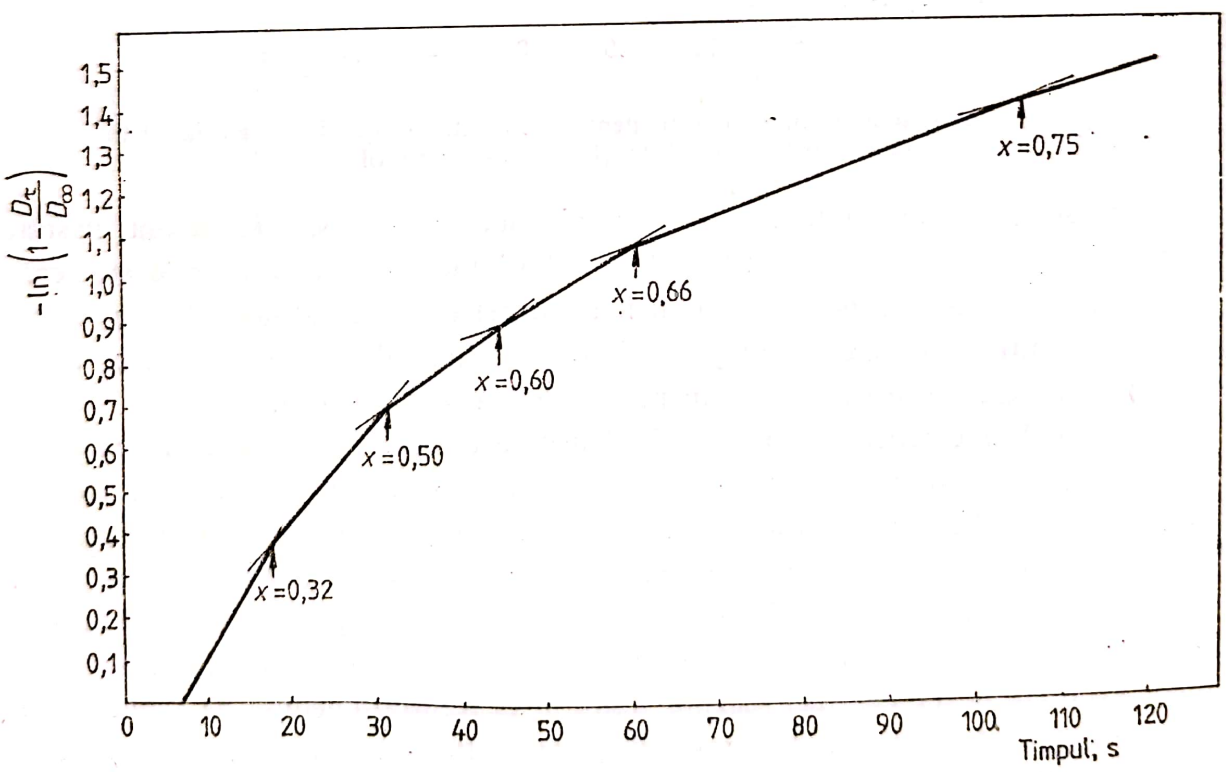


Fig. 8. — Diagramă de ordinul întîi pentru densitatea optică în toluen la 23°C. $[M]_0 = 0{,}577$ mol·l^{-1}; $[I]_0 = 6{,}3 \cdot 10^{-3}$ mol·l^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

cu excepţia unei încetiniri generale a procesului (fig. 8 şi 9). În tabelul 2 se prezintă tranziţiile cinetice observate pentru toate experienţele care au fost efectuate. La o conversie de catalizator mai mică de 0,5 tranziţiile sînt mai incerte, putînd fi identi-

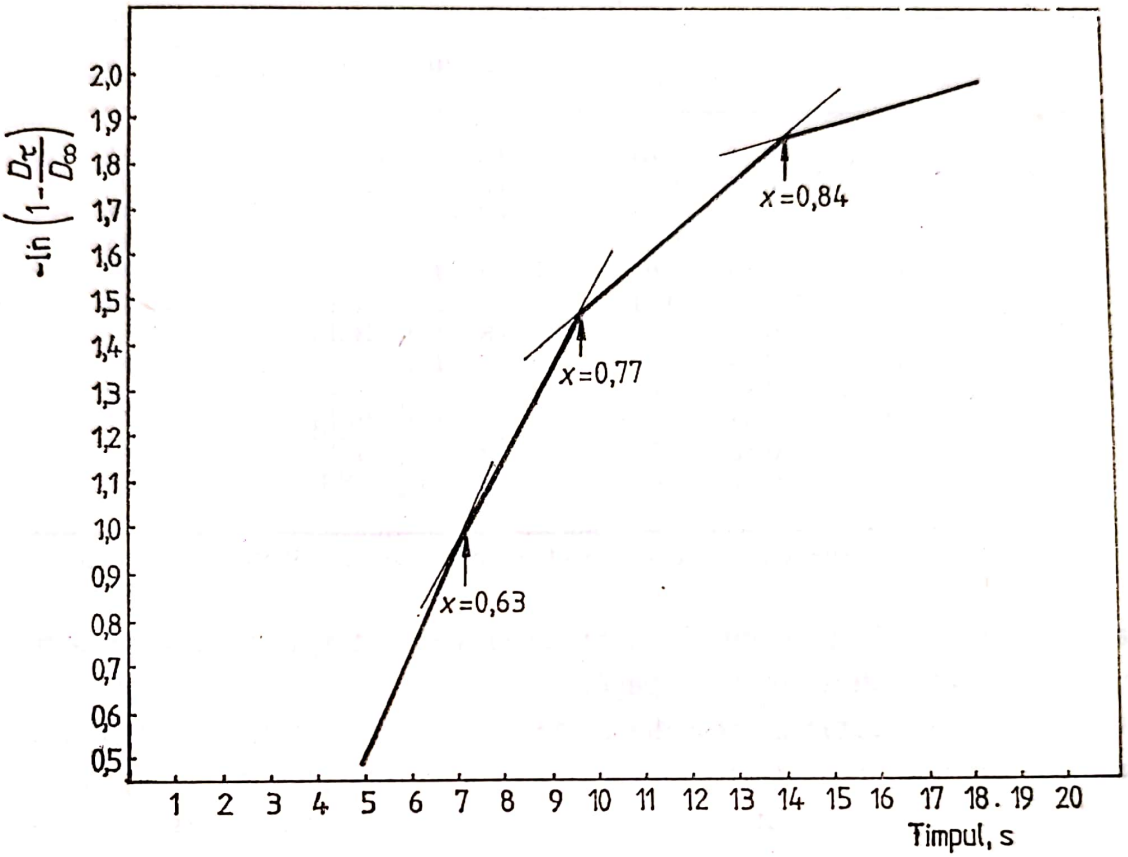


Fig. 9. — Diagramă de ordinul întîi pentru densitatea optică în benzen la 40°C · $[M]_0 = 0{,}577 mol \cdot l^{-1}$; $[I]_0 = 6{,}3 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot l^{-1}$.

ficate numai într-un număr mic de cazuri ca diferenţe mici între pante, diferenţe care tind să fie mascate de zgomotul de fond al aparatului.

Cea mai directă explicaţie a celor constatate comportă reacţia moleculelor de catalizator cu monomerul (fie prin reacţia directă a agregatelor primare, fie prin reacţia unimerilor de catalizator) cu formarea unei specii R—Li mai puţin reactive (probabil n-C_4H_9—CH_2—$CH(C_6H_5)Li$) care prezintă o tendinţă puternică de autoasociere şi asociere încrucişată. Reactivitatea faţă de monomer a acestor agregate secundare scade cu creşterea dimensiunilor lor. În toate fazele procesului reacţia rămîne de ordinul întîi în raport cu catalizatorul, după cum rezultă din liniaritatea segmentelor.

Existenţa complecşilor intermediari secundari mari, în care reactivitatea moleculelor de catalizator este diminuată, a fost semnalată prima dată de Kašpar şi Trekoval [13] sugerînd că centrii care rezultă în urma iniţierii sînt inactivaţi prin

Scanned with OKEN Scanner

complexare cu catalizatorul nereacționat, apoi, pe măsură ce catalizatorul se consumă, acești centri se eliberează devenind disponibili pentru propagare. De asemenea, s-a

Tabelul 2

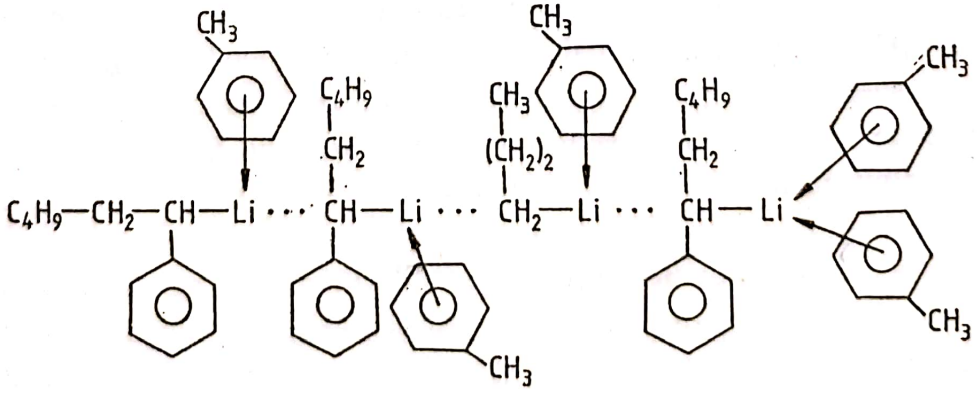
Tranziții cinetice la inițierea stirenului cu n-butil-litiu

Tranziția nr.	n*)	Conversia medie de catalizator	Structura propusă	Conversia teoretică de catalizator
1	2	0,13 ± 0,01	$(R-Li)\cdot (BuLi)_5$	0,166
2	3	0,20 ± 0,02	$(R-Li)\cdot (BuLi)_4$	0,200
3	4	0,33 ± 0,01	$(R-Li)\cdot (BuLi)_2$	0,333
4	2	0,37 ± 0,01	$(R-Li)_2\cdot (BuLi)_3$	0,400
5	13	0,49 ± 0,03	$(R-Li)\cdot BuLi$	0,500
6	13	0,62 ± 0,01	$(R-Li)_3\cdot (BuLi)_2$	0,600
7	5	0,67 ± 0,01	$(R-Li)_2\cdot BuLi$	0,667
8	11	0,74 ± 0,02	$(R-Li)_3\cdot BuLi$	0,750
9	7	0,80 ± 0,01	$(R-Li)_4\cdot BuLi$	0,800
10	6	0,85 ± 0,01	$(R-Li)_6\cdot BuLi$	0,857
11	5	0,88 ± 0,02	$(R-Li)_8\cdot BuLi$	0,889
12	2	0,91 ± 0,01	$(R-Li)_{10}\cdot BuLi$	0,901

*) Numărul experiențe în care s-a identificat tranziția cinetică respectivă.

sugerat și posibila prezență a unui intermediar la concentrații mici, care ar putea fi atacat de alchil-litiu în timpul propagării.

Cu toate că deocamdată este destul de greu să se emită presupuneri privind structura agregatelor secundare, se pare că pentru unele agregate mai mici, care conțin pînă la 5 molecule de R—Li pentru o moleculă de n-BuLi (de ex. R—Li ·BuLi, $(R-Li)_2\cdot$ BuLi etc.), poate fi acceptată o structură similară cu cea a hexamerului de n-BuLi. Existența tranzițiilor cinetice de la $x = 0{,}37 \pm 0{,}01$ și $x = 0{,}62 \pm 0{,}01$ poate fi însă corelată cu formarea unor complecși ca $(R-Li)_2\cdot (BuLi)_3$ și $(R-Li)_3\cdot (BuLi)_2$ pentru care sînt greu de imaginat structuri asemănătoare cu $(n\text{-}BuLi)_6$. O structură mai probabilă poate fi similară cu aceea a agregatelor liniare „deschise" propusă de Erussalinski și Kormer [14] pentru alchil-litiu, în cazul de față cu participarea probabilă a moleculelor de solvent:



Este de aşteptat ca moleculele de solvent să participe în structura acestor complecşi, pentru că solvenţii aromatici au tendinţa de a forma complecşi cu cationii. Acest fapt a fost pus în evidenţă prin efectul benzenului asupra oligomerizării butadienei [15]. Toluenul fiind o bază mai mare decît benzenul, formează complecşi mai stabili cu litiul. „Pasivizarea" moleculelor de alchil-litiu din agregatele secundare se datorează probabil autoasocierilor. De asemenea nu trebuie neglijat nici efectul împiedicării sterice a accesului moleculelor de monomer cel puţin spre atomii de litiu din interiorul agregatelor, determinate de prezenţa substituenţilor voluminoşi.

Datele noastre nu indică structura iniţiatorului real, adică a ultimului agregat secundar care, prin reacţie cu moleculele de monomer, demarează creşterea unui lanţ, pentru că din succesiunea de reacţii:

$$\text{n-BuLi} \xrightarrow[k_{i,1}]{M} \text{...Agregate... secundare} \xrightarrow[k_{i,2}]{M} \text{Catenă activă}$$

$$\text{Agregat primar}$$

numai primele etape se pretează investigării directe prin spectrofotometrie. Pare totuşi probabil ca ultimele agregate să fie destul de mari, mai mari decît cele mai mari agregate detectate cu suficientă precizie în studiul de faţă (vezi tabelul 2).

Rezultă, din cele arătate mai sus, că devine întrucîtva dificilă atribuirea unor semnificaţii precise pentru vitezele de reacţie şi pentru constantele de viteză determinabile direct din curbele de densitate optică prin metoda prezentată.

Totuşi, pentru că pantele segmentelor între tranziţiile cinetice sub conversia de catalizator de $x = 0{,}5$ sînt apropiate, se poate presupune că este îndreptăţită atribuirea parametrilor cinetici astfel determinaţi, formării agregatelor cu formula generală RLi·BuLi. Determinarea parametrilor cinetici şi termodinamici ai fiecărei etape intermediare de reacţie ar necesita o investigare mult mai precisă.

Distribuţia maselor moleculare

În general, cromatogramele de permeaţie pe gel ale polimerilor prezintă o „coadă" mai scurtă sau mai lungă spre masele moleculare mai mici, indicînd o iniţiere lentă. Distribuţia tinde să se îngusteze cu creşterea temperaturii de reacţie. În figura 10 se prezintă două curbe GPC reprezentative pentru polistirenii sintetizaţi la două temperaturi diferite. Deoarece îngustarea distribuţiei maselor moleculare are loc în principal prin micşorarea conţinutului în fracţiuni cu masă moleculară mică, urmează că

Scanned with OKEN Scanner

inițierea este favorizată față de propagare prin creșterea temperaturii. În figura 11 se prezintă cantitativ acest efect, în care s-au reprezentat grafic doi indici principali de polidispersie ($i_1 = \overline{M}_w/\overline{M}_n$ și $i_2 = \overline{M}_z/\overline{M}_w$) în funcție de temperatura de reacție (punctele

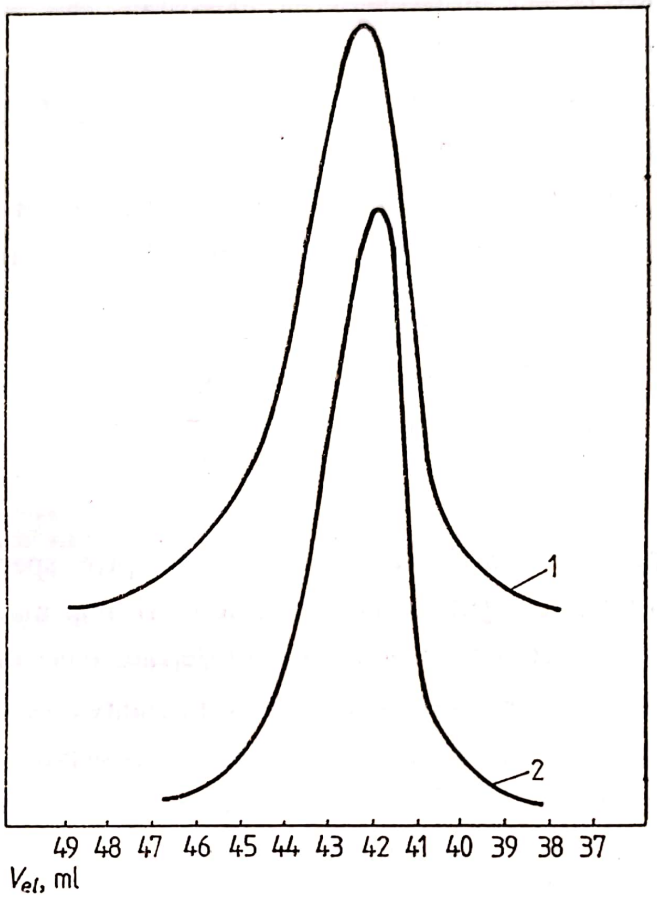


Fig. 10. — Cromatograme de GPC reprezentative pentru polistireni sintetizați la două temperaturi:

1) $t = 16°$; $\overline{M}_n = 6 \cdot 10^3$ g·mol^{-1}; $i_1 = 1{,}270$; $i_2 = 1{,}180$.

2) $t = 45°$; $\overline{M}_n = 7{,}2 \cdot 10^3$ g·mol^{-1}; $i_1 = 1{,}140$; $i_2 = 1{,}100$.

reprezintă media pentru toate experiențele efectuate la o anumită temperatură). Ambii indici scad cu creșterea temperaturii, dar întotdeauna $i_1 > i_2$ diferența dintre valorile acestor indici tinzînd să se micșoreze, ceea ce sprijină ideea că inițierea lentă este factorul determinant. Terminarea lentă a centrilor activi prin reacții cu eventuale impurități prezente poate fi eliminată, deoarece densitatea optică a amestecului de reacție rămîne constantă, sau scade foarte lent într-o perioadă îndelungată de timp.

Dependența observată a distribuției maselor moleculare de temperatură este o indicație clară că treapta reală de inițiere, adică reacția agregatelor secundare cu

Scanned with OKEN Scanner

moleculele de monomer, are o energie de activare mai mare decît propagarea. Deoarece această etapă nu este direct accesibilă investigării directe prin metoda spectrofotometrică utilizată în studiul nostru, s-a putut obține o indicație indirectă

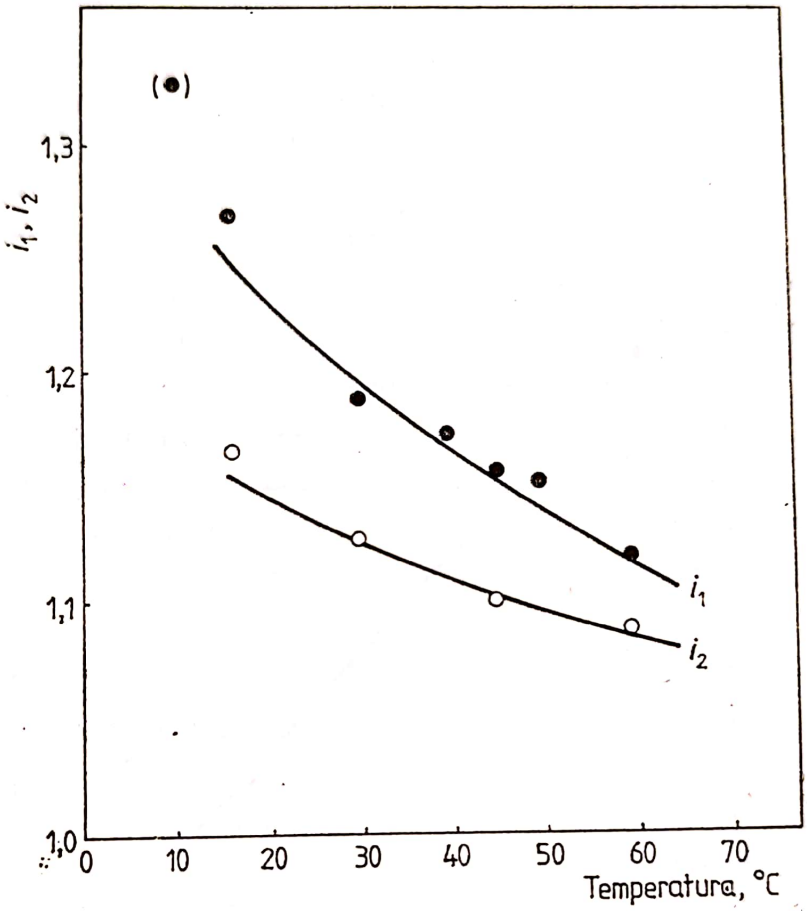


Fig. 11. — Variația indicilor de polidispersie pentru polistiren cu temperatura de reacție.

asupra variației cu temperatura a constantei vitezei de inițiere din valoarea primului indice de polidispersie i_1, la diferite temperaturi. În conformitate cu ecuațiile lui Litt [16], i_1 este corelat cu raportul $k_p/k_{i,2}$ prin:

$$i_1 = \left[\frac{\ln^2(1-f)}{f+\ln(1-f)} + 2\right] \Big/ \left[\frac{\ln(1-f)}{f} + 1\right], \tag{4}$$

și

$$\frac{k_p}{k_{i,2}} = \left(f - \frac{[M]_0}{[I]_0}\right) / [f + \ln(1-f)], \tag{5}$$

unde f este fracţia molară de catalizator consumată la sfîrşitul polimerizării, iar celelalte simboluri au semnificaţiile obişnuite (ecuaţia este valabilă pentru consum total de monomeri).

Ecuaţia (4) s-a rezolvat prin iteraţii pentru valorile lui i_1 date în figura 11. Valorile lui k_p au fost calculate cu ecuaţia dedusă într-o altă lucrare [6]:

$$k_p = 4{,}071 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{63\,600}{RT}\right), \; l^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot min^{-1} \qquad (6)$$

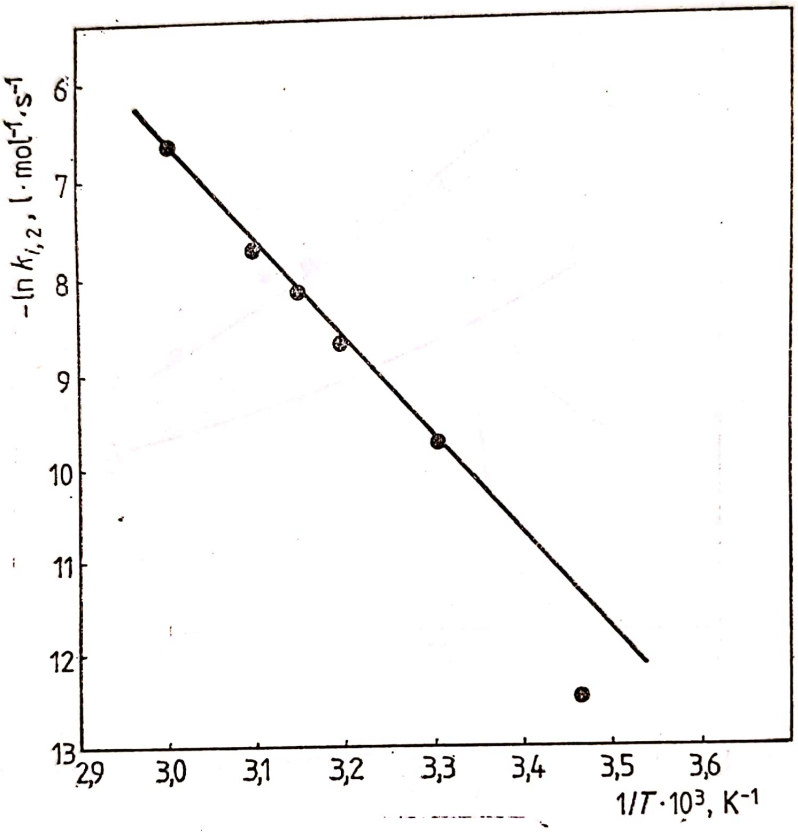


Fig. 12. — Diagrama Arrhenius pentru $k_{i,2}$.

(R în J·mol^{-1}·K^{-1}), valorile lui $k_{i,2}$ au fost determinate cu ecuaţia (5) şi apoi reprezentate grafic în funcţie de inversul temperaturii absolute. Diagrama Arrhenius pentru $k_{i,2}$ este prezentată în figura 12. Pentru această treaptă de reacţie s-a obţinut o energie de activare de aproximativ 85 000 J·mol^{-1}(care este mai mare decît valoarea de 63 600 J·mol^{-1} determinată în prealabil pentru energia de activare a reacţiei de propagare [6]). Această valoare a energiei de activare este numai aparentă, incluzînd şi efectul temperaturii asupra disocierii agregatelor secundare. Diagrama Arrhenius din figura 12 evidenţiază că la temperaturi scăzute (punctul de la 3,458 · 10^{-3}K^{-1}) apare un efect suplimentar, care conduce la accentuarea lărgirii distribuţiei maselor moleculare.

Scanned with OKEN Scanner

Acest fapt este ilustrat şi în figura 11, datele indicînd o creştere mai pronunţată a lui i_1, sub 30°C. Acest efect suplimentar este foarte probabil transferul la toluen.

Metalarea toluenului la benzil-litiu este o reacţie bine cunoscută [17], iar anumite discrepanţe din studiile cinetice efectuate în toluen au fost explicate prin metalarea solventului [4]. Benzil-litiul absoarbe în aceeaşi regiune spectrală cu polistiril-litiul şi cu acelaşi coeficient de extincţie. Evident, dacă metalarea ar fi mai rapidă decît iniţierea, metoda spectrofotometrică ar fi nepotrivită pentru studiul cineticii de iniţiere. Pentru elucidarea acestui fapt, au fost determinate densităţile optice la contactarea catalizatorului cu solventul în absenţa monomerului. O curbă tipică de densitate optică se prezintă în figura 1 (curba *3*).

După cum se poate observa, cu toate că într-o anumită proporţie transferul este în mod evident prezent, viteza acestei reacţii este mult mai lentă decît aceea a reacţiei principale în care se formează specii colorate. Această observaţie este în concordanţă cu datele lui Gatzke [17], care a găsit pentru constanta vitezei de transfer la 60°C valoarea de $4{,}7 \cdot 10^{-7}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$. Studiul cantitativ al reacţiilor de transfer ale compuşilor organo-litici este în curs de desfăşurare. Totuşi, se poate afirma cu certitudine, că în timpul primei (şi celei mai rapide) etape a iniţierii transferul la toluen poate fi neglijat.

Efectul transferului devine mai important în timpul propagării, care este mai lentă. Deşi transferul devine mai pronunţat la temperaturi mai ridicate, trebuie să se ţină seama că procesul global este o competiţie între transfer şi propagare. Dacă, ceea ce este probabil, energia de activare a reacţiei de metalare a toluenului este mai mică decît aceea a reacţiei de propagare a stirenului, atunci efectul relativ al reacţiei de transfer s-ar micşora cu creşterea temperaturii, propagarea devenind prea rapidă pentru ca transferul să poată avea loc într-o măsură apreciabilă. Această supoziţie este sprijinită de distribuţiile a doi polimeri obţinuţi în experienţe suplimentare efectuate la 10°C (punctul dintre paranteze din figura 11).

Cu toate că valorile $k_{i,2}$ calculate prin metoda de mai sus din distribuţia maselor moleculare sînt relativ nesigure, s-a constatat că iniţierea este mai lentă decît propagarea. Faptul că în ciuda acesteia polimerii au o distribuţie a maselor moleculare relativ îngustă, confirmă ideea lui Pepper [19], după care raportul $k_p\,[I]_0/k_i[M]_0$ este un criteriu cinetic mai adecvat decît k_p/k_i pentru estimarea distribuţiei polimerului final.

Se poate conchide că temperaturile de polimerizare mai ridicate sînt mai favorabile pentru obţinerea distribuţiilor maselor moleculare mai înguste în polimerizarea anionică a stirenului cu n-butil-litiu în toluen. Această constatare este în

Scanned with OKEN Scanner

contradicție cu concluziile altor cercetători, de exemplu pentru polimerizarea izoprenului în benzen, care arată că temperaturile mai coborîte favorizează inițierea în raport cu propagarea [5]. Deși este vorba de un monomer diferit, este probabil că prin spectrofotometrie s-a detectat numai prima treaptă a inițierii.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Morton, J. E. Mc Grath, P. C. Juliano, *J. Polym. Sci.*, **C 26**, 99 (1969).
2. M. Szwarc, „Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes", Wiley-Interscience, New York, 1963.
3. H. L. Hsieh, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 163, (1965).
4. M. Morton, L. J. Fetters, *Rubb. Chem. Tehnol.*, **48**, 359 (1975).
5. D. N. Cramond, P. S. Lawry, J. R. Urwin, *Eur. Polym. J.*, **2**, 107 (1966).
6. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, *Rev. Roumaine Chim.*, **26**, 509 (1981).
7. D. J. Worsfold, S. Bywater, *Can. J. Chem.* **38**, 1891 (1960).
8. K. O'Driscoll, E. Ricchezza, J. Clark, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 3241 (1965).
9. T. Tanlak, A. Ahmad, M. N. Treybig, R. G. Anthony, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 315 (1978).
10. S. Bywater, D. J. Worsfold, *Organomet. Chem.*, **10**, 1 (1967).
11. T. L. Brown, *J. Organomet. Chem.*, **5**, 191 (1966).
12. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, R. Stancu, C. Teodorescu, *Rev. Chim.*, **34**, 389 (1983).
13. M. Kašpar, J. Trekoval, *Coll. Czech. Chem. Commun*, **43**, 2583 (1978).
14. G. B. Erussalimski, V. A. Kormer, *Zh. Vsesoyuz. Khim. Obsch. Im. Mendeleeva*, **26**, 266 (1981).
15. J. Sledz, F. Schué, B. Kaempf, S. Libs, *Eur. Polym. J.*, **10**, 1207 (1974).
16. M. Litt, J. Polym. Sci., **58**, 429 (1962).
17. A. L. Gatzke, *J. Polym. Sci.* **A-1**, *7*, 2281 (1969).
18. R. Waack, M. A. Doran, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1651 (1963).
19. D. C. Pepper, *Eur. Polym. J.*, **16** (1980).

Scanned with OKEN Scanner

SCHEMA CINETICĂ PENTRU INIȚIEREA STIRENULUI CU n-BUTIL-LITIU *)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN,
IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU

Datele prezentate într-o lucrare anterioară [1] au arătat, că inițierea stirenului cu n-butil-litiu (n-BuLi) în toluen este un proces mai complicat, care comportă, probabil, reacția n-BuLi (I) cu monomerul (M) conducînd la formarea unor serii de complecși (C) de dimensiuni crescînde și reactivități diminuate față de monomer. Inițierea propriu-zisă poate fi considerată ca o disociere a complecșilor formați, urmată de o reacție ulterioară cu moleculele de monomer formînd centrii activi (P *) care propagă polimerizarea. Prin urmare, cinetica procesului global care are loc la inițierea stirenului cu n-BuLi în toluen poate fi exprimată prin următoarea schemă de reacție și următorul set de ecuații diferențiale:

$$I \xrightarrow[(M)]{k_{i,1}} C_1 \dots C_n \xrightarrow[(M)]{k_{i,2}} P^* \xrightarrow[(M)]{k_p} \text{Polimer}$$

cu

$$\frac{d[I]}{d\tau} = -k_{i,1}[I] \cdot [M], \tag{1}$$

$$\frac{d[C]}{d\tau} = (k_{i,1}[I] - k_{i,2}[C])[M], \tag{2}$$

$$\frac{d[P^*]}{d\tau} = k_{i,2}[C] \cdot [M], \tag{3}$$

*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 28–29 ianuarie 1983.

$$\frac{d[M]}{d\tau} = - k_p[P^*]^{1/2}[M]. \quad (4)$$

În ecuația (4) s-a neglijat consumul de monomer în reacțiile de formare a complecșilor și a centrilor activi, neglijare complet justificată pentru rapoartele monomer: catalizator din domeniul de interes practic. Constantele de viteză pentru consumul de catalizator ($k_{i,1}$) și reacția de propagare (k_p) sînt cunoscute cu suficientă precizie [1,2]:

$$k_{i,1} = 3{,}28 \cdot 10^5 \exp(-26\,300/RT),\ l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}, \quad (5)$$

$$k_p = 4{,}07 \cdot 10^{10} \exp(-63\,600/RT),\ l^{1/2} \cdot mol^{-1/2} \cdot min^{-1} \quad (6)$$

(R în $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

Valoarea lui $k_{i,2}$ poate fi determinată cinetic, rezolvînd sistemul de ecuații diferențiale (1) — (4) și fitîndu-l pe $k_{i,2}$ pentru conversiile de monomer determinate experimental la diverse intervale de timp în decursul aceleiași experiențe.

Ecuațiile au fost integrate numeric utilizînd o rutină Runge-Kutta-Gill, cu un increment de timp de 0,01 min. Pentru o temperatură dată (deci $k_{i,1}$ și k_p cunoscute), $k_{i,2}$ s-a variat pînă cînd $\Sigma(x_\tau - x_{c,\tau})^2 = \text{minim}$, unde x este conversia de monomer determinată experimental, iar x_c conversia calculată, ambele la același timp τ de la începutul polimerizării.

În condițiile experimentale alese pentru studiul nostru, numai la 16 și la 30°C au putut fi obținute date de conversie sigure; la temperaturi de reacție mai ridicate procesul a fost prea rapid pentru a permite prelevarea unui număr suficient de mare de probe pentru a avea un număr semnificativ de puncte experimentale. Rezultatele pentru $k_{i,2}$ sînt prezentate în tabelul 1.

Cu toate că energia de activare pentru $k_{i,2}$ nu poate fi calculată cu suficientă precizie numai pe baza a două temperaturi, datele din tabelul 1 dau o valoare aproximativă de 93 000 $J \cdot mol^{-1}$, valoare puțin mai mare decît cea dedusă din datele de distribuție a maselor moleculare (85 000 $J \cdot mol^{-1}$ [1]), cu un factor preexponențial de $4{,}8 \cdot 10^{15}$ $l \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}$. Pentru valorile $k_{i,2}$ determinate cinetic concordanța dintre conversiile reale de monomer și cele calculate cu ecuațiile (1) — (4) este cît se poate de satisfăcătoare, după cum se poate observa în figurile 1 și 2, în care sînt prezentate datele conversie-timp pentru două experiențe, la 16 și respectiv la 30°C.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Parametri cinetici pentru experimentul de polimerizare a stirenului la 16 și 30°C

Experiența nr.	Temperatura °C	$[M]_0$ mol·l^{-1}	$[I]_0$ mol·l^{-1}	$\overline{M}_s$ *) g·mol^{-1}	k_p l$^{1/2}$·mol$^{-1/2}$·min^{-1}	$k_{i,1}$ l·mol^{-1}·min^{-1}	$k_{i,2}$ l·mol^{-1}·min^{-1}	$k_{i,2}$ l·mol^{-1}·min^{-1}
1	16	0,600	0,00528	11 800	0,131	5,814	0,080	
2	16	0,600	0,00663	9 400	0,131	5,814	0,070	
3	16	0,619	0,02190	2 900	0,131	5,814	0,060	
7	16	0,619	0,00120	53 600	0,131	5,814	0,085	0,075
12	16	0,619	0,03390	1 900	0,131	5,814	0,085	
20	16	0,577	0,00842	7 100	0,131	5,814	0,070	
19	30	0,577	0,03060	1 900	0,446	9,635	0,40	
29	30	0,393	0,01196	3 400	0,446	9,635	0,60	0,45
31	30	0,980	0,01780	5 700	0,446	9,635	0,35	

*) Masa moleculară medie stoechiometrică (grame monomer/moli catalizator).

Scanned with OKEN Scanner

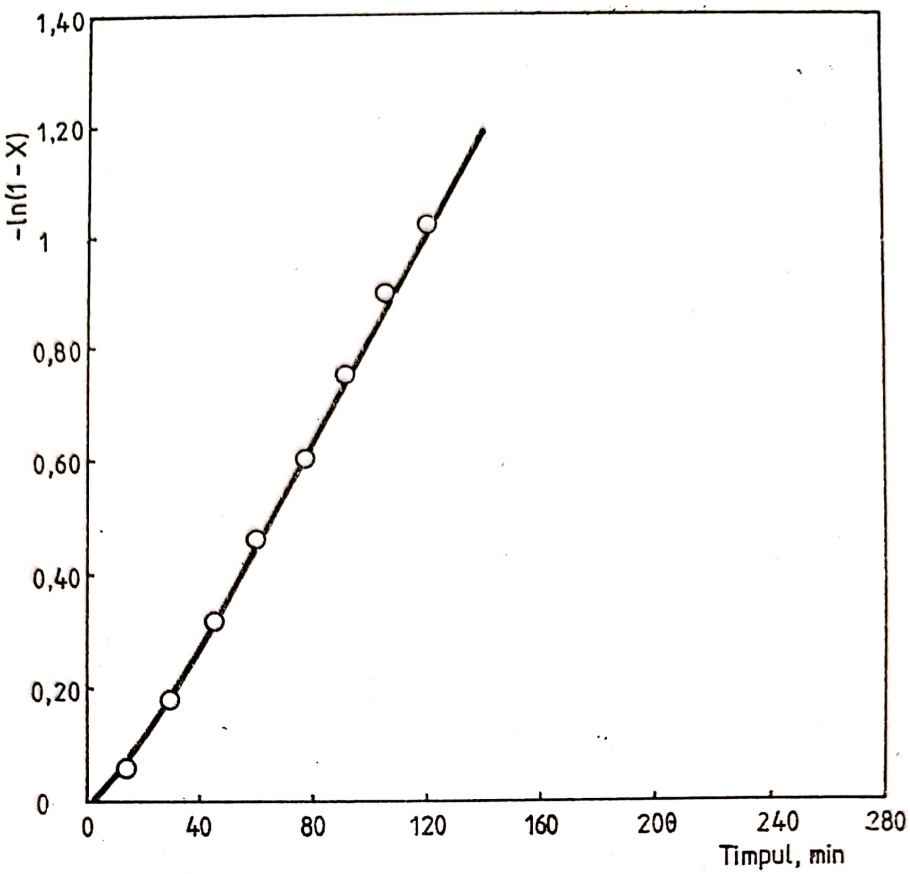


Fig. 1. — Diagramă de ordinul întîi pentru conversia de monomer (x) în funcție de timp pentru experiența 1 (tabelul 1). Temperatura: 16°C.
—— calculat; o experimental.

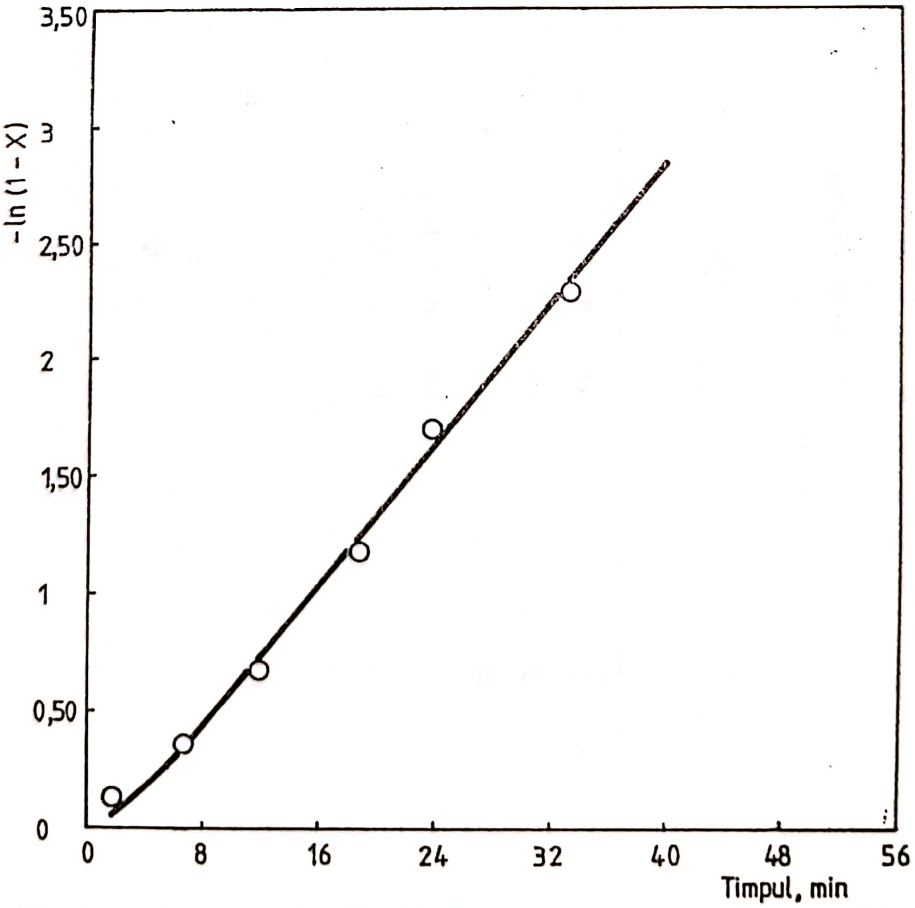


Fig. 2. — Diagramă de ordinul întîi pentru conversia de monomer (x) în funcție de timp pentru experiența 19 (tabelul 1). Temperatura: 30°C.
—— calculat; o experimental.

Scanned with OKEN Scanner

Interpretarea datelor de conversie a monomerului conform schemei cinetice prezentate în lucrarea de față, sprijină concluzia trasă în lucrarea precedentă [1], după care etapa reală de inițiere (adică de formare a centrilor activi) are o energie de activare mai ridicată decît propagarea.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, E. Buzdugan, P.Ghioca, V. Ilie, *Acta Polymerica*, **34**, *11/12*, 683 (1983).
2. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, *Rev. Roumaine Chim.*, **26**, 509 (1981).

Scanned with OKEN Scanner

MODELAREA MATEMATICĂ A POLIMERIZĂRII ANIONICE A STIRENULUI *)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN,
M. CHIPARĂ, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA,
RODICA STANCU

Studiile cinetice privind inițierea polimerizării stirenului cu n-butil-litiu în solvenți aromatici au arătat că acest proces este mai complicat, implicînd reacția inițiatorului (I) cu monomerul (M) cu formare de complecși intermediari (C). Acești complecși intermediari pe măsură ce cresc ca dimensiune, au o reactivitate din ce în ce mai scăzută, iar în final, prin reacții ulterioare cu moleculele de monomer, conduc la formarea centrilor activi de propagare (P*) [1], conform schemei:

$$I \xrightarrow[(M)]{k_{i,1}} C_1 \ldots C_n \xrightarrow[(M)]{k_{i,2}} P^* \xrightarrow[(M)]{k_p} \text{Polimer},$$

unde toate reacțiile sînt de ordinul întîi în raport cu monomerul și catalizatorul, cu excepția reacției de propagare care este de ordinul 1/2 în raport cu centrii activi. Mai jos se prezintă constantele de viteză ale acestei succesiuni de reacții, sub forma de ecuații de tip Arrhenius:

$$k_{i,1} = 3{,}28 \times 10^5 \exp(-26\,300/RT) \qquad [1], \qquad (1)$$

$$k_{i,2} = 4{,}8 \times 10^{15} \exp(-93\,000/RT) \qquad [2], \qquad (2)$$

$$k_p = 4{,}07 \times 10^{10} \exp(-63\,600/RT) \qquad [3] \qquad (3)$$

*) Lucrare prezentată la al 29-lea Simpozion Internațional de Macromolecule – IUPAC–Macro–83, București, 5–9 septembrie 1983.

Scanned with OKEN Scanner

(energiile de activare și R în $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$, timpul în min). Întregul proces poate fi exprimat cu ajutorul următorului set de ecuații diferențiale [2]:

$$d[I]/dt = -k_{i,1}[I][M], \tag{4}$$

$$d[C]/dt = (k_{i,1}[I] - k_{i,2}[C])[M], \tag{5}$$

$$d[P^*]/dt = k_{i,2}[C][M], \tag{6}$$

$$d[M]/dt = -k_p[P^*]^{1/2}[M], \tag{7}$$

unde consumul de monomer în alte reacții decît propagarea a fost neglijat. În figura 1 se prezintă variația în timp a concentrațiilor speciilor participante, obținute prin integrarea numerică a ecuațiilor (4) — (7), utilizînd o subrutină Runge-Kutta-Gill cu un increment de timp de 0,01 min.

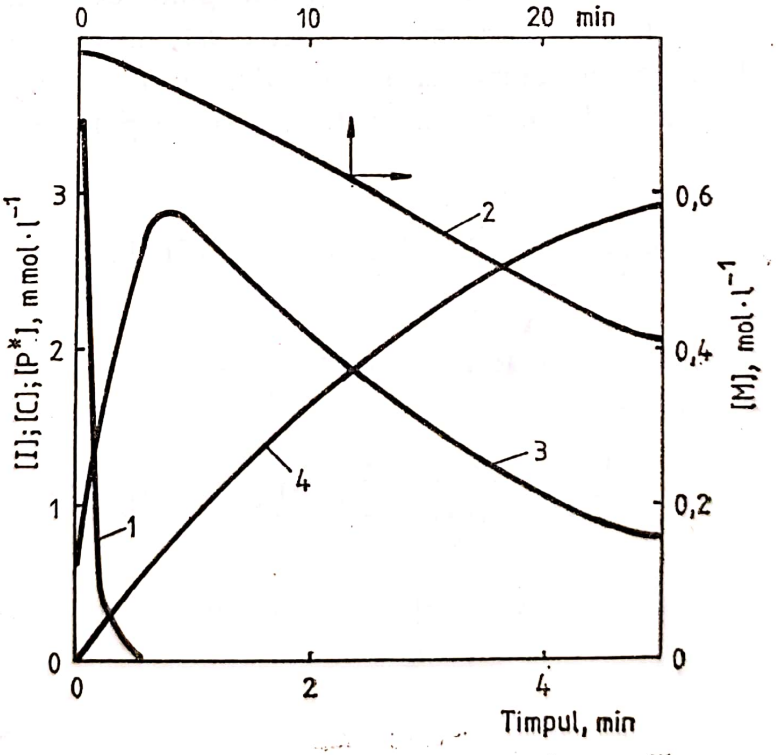


Fig. 1. — Variația în timp a concentrațiilor speciilor moleculare pentru $[M]_0=0{,}787$ mol·l^{-1}; $[I]_0=0{,}0035$ mol·l^{-1} la 30° C. *1* — [I]; *2* — [M]; *3* — [C]; *4* — [P*].

Următoarea etapă în modelarea polimerizării stirenului constă în determinarea distribuției maselor moleculare (DMM) și a momentelor sale principale. Alte modele matematice dezvoltate pentru calculul DMM [4—6] implică soluții

analitice ale ecuațiilor diferențiale și utilizarea funcțiilor generatoare de distribuție definite printr-un timp adimensional $\left(\text{așa-numitul „Eigenzeit”, } \tau = \int_0^t [\mathrm{M}]\,\mathrm{d}t\right)$, a cărui semnificație fizică nu este destul de clară. În lucrarea de față se utilizează un mod diferit de abordare pentru calculul distribuției maselor moleculare, și anume o metodă pas cu pas. Principiul metodei este următorul.

Fie $\mathrm{d}t_1$ primul interval de timp de la începutul reacției. Dacă $\mathrm{d}t_1$ este suficient de mic, se poate considera că gradul mediu de polimerizare $(\overline{D})$ al polimerului format în acest interval de timp, D_{11}, este dat de raportul $([\mathrm{M}]_0 - [\mathrm{M}]_1)/[\mathrm{P}^*]_1$. În timpul celui de-al doilea interval de timp, $\mathrm{d}t_2$, concentrația totală de catene active este $[\mathrm{P}^*]_2$. Cu supoziția justificată că sînt respectate condițiile Flory, adică toți centrii activi prezenți în sistem au aceeași șansă de a reacționa cu monomerul, polimerul crescut pe centrii activi formați în perioada $\mathrm{d}t_1$ va avea un grad de polimerizare total de $D_{2,1} = ([\mathrm{M}]_0 - [\mathrm{M}]_1)/[\mathrm{P}^*]_1 + ([\mathrm{M}]_1 - [\mathrm{M}]_2)/[\mathrm{P}^*]_2$, iar polimerul crescut pe noii centri formați în $\mathrm{d}t_2$ va avea un grad de polimerizare $D_{22} = ([\mathrm{M}]_1 - [\mathrm{M}]_2)/[\mathrm{P}^*]_2$. În realitate fiecare specie este mai lungă cu o unitate, deoarece centrii de inițiere a polimerizării conțin deja o unitate de monomer. După k intervale de timp, adică la timpul h, gradul mediu de polimerizare va fi dat de relația:

$$D_{h,k} = 1 + \sum_{j=k}^{j=h} ([\mathrm{M}]_{j-1} - [\mathrm{M}]_j)/[\mathrm{P}^*]_j. \tag{8}$$

Se poate arăta ușor, că fracția de masă aparentă $W_{h,k}$ a speciei polimere k existente la timpul h este

$$W_{h,k} = \frac{[\mathrm{P}]_k - [\mathrm{P}]_{k-1}}{[\mathrm{M}]_0 - [\mathrm{M}]_h} \sum_{j=k}^{j=h} ([\mathrm{M}]_{j-1} - [\mathrm{M}]_j)/[\mathrm{P}^*]_j. \tag{9}$$

De fapt, nici o specie polimeră k nu este monodispersă, ci are o distribuție Poisson dată de [7]:

$$w_{n,k} = \frac{D_{h,k}}{D_{h,k} + 1} \mathrm{e}^{-D_{h,k}} D_{h,k}^{n-2} \frac{n}{(n-1)!}, \tag{10}$$

unde n este numărul de unități structurale dintr-o macromoleculă. Fracția reală de masă a polimerului cu $D = n$ va fi dată în final de:

$$W_n = \sum_{k=1}^{k=h} W_{h,k} \cdot w_{n,k} \tag{11}$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest algoritm poate fi formulat mult mai compact cu ajutorul algebrei matriceale. În acest scop se definesc următoarele matrice pătrate diagonale:

$$\hat{\Delta}M = \begin{vmatrix} [M]_0 & -[M]_1 & & & 0 \\ & \ddots & \ddots & & \\ & & [M]_{j-1} & -[M]_j & \\ & & & \ddots & \ddots \\ 0 & & & & [M]_{h-1} \quad -[M]_h \end{vmatrix}$$

și similar, $\hat{\Delta}P^*$ cu elementele de la $[P^*]_1 - [P^*]_0$ la $[P^*]_h - [P^*]_{h-1}$, precum și $[\hat{P}^*]^{-1}$ cu elementele de la $[P^*]_1^{-1}$ la $[P^*]_h^{-1}$. De asemenea se definește spațiul liniar n-dimensional prin versorii coloană $\{|e_i\rangle\}$ și versorii linie $\{\langle e_j|\}$, care constituie baza ortonormală a acestui spațiu. Se mai definește $\langle t_j| = \sum_{i=1}^{j} \langle e_i|$. Utilizînd aceste notații, funcția de DMM devine:

$$W_n = \frac{1}{[M]_0 - [M]_h} \sum_{j=1}^{j=h} A.B \frac{(1+B)^{n-1}}{2+B} \cdot \frac{n}{(n-1)!} \exp -(1+B), \quad (12)$$

unde $A = \langle e_j|\hat{\Delta}\hat{P}^*|\, e_i\rangle$, iar $B = \langle t_j|\hat{\Delta}M\, \hat{E}[\hat{P}^*]^{-1}|e_i\rangle$.

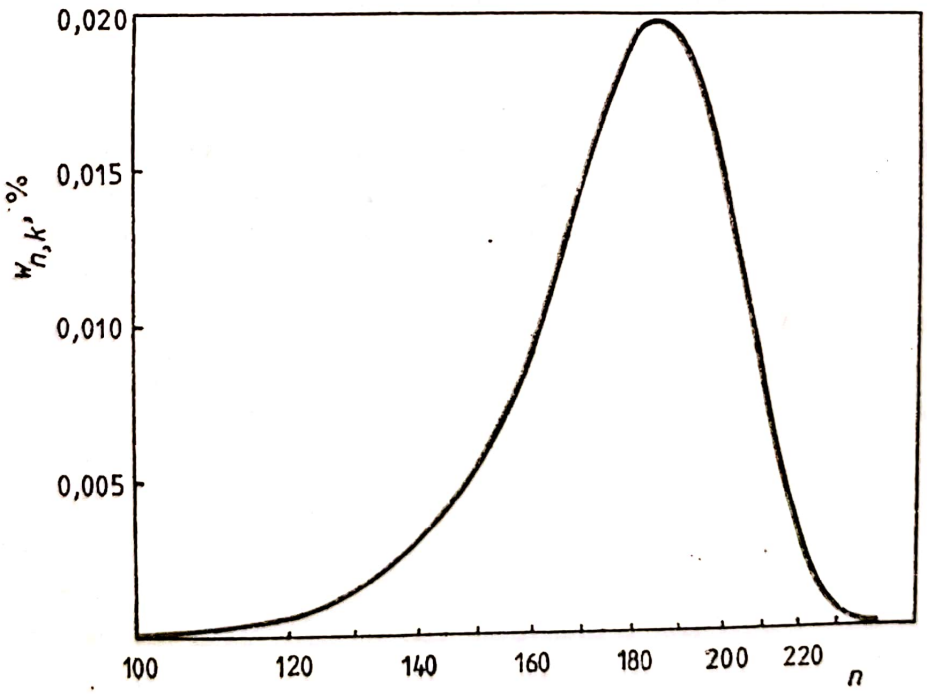


Fig. 2. — Distribuția maselor moleculare calculată pentru condițiile de reacție din fig. 1, la 60 minute timp de reacție.

Algoritmul pentru calculul DMM s-a implementat pe un minisistem Nova în limbaj FORTRAN IV. Pentru a ilustra rezultatele care pot fi obținute prin această metodă, DMM a polimerului rezultat după 60 min de polimerizare la concentrațiile de monomer și catalizator din figura 1, a fost reprezentată în figura 2. Intervalul de timp dt a fost 0,1 min.

După cum era de așteptat, distribuția prezintă o „coadă" spre masele moleculare mici, ca rezultat al inițierii lente. Avînd în vedere energia de activare mai mare a inițierii reale ($k_{i,2}$) decît a reacției de propagare, de circa 30 000 J · mol^{-1}, se poate preconiza că DMM se îngustează odată cu creșterea temperaturii de reacție.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, E. Buzdugan, P. Ghioca, V. Ilie, *Acta Polym.*, **34** (11/12), 683 (1983).
2. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, E. Buzdugan, I. Cerchez, P. Ghioca, R. Stancu, în curs de apariție în *Acta Polym.*, **35**, 1 (1984).
3. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, *Rev. Roumaine Chim.*, **26**, 509 (1981).
4. S.-L. Liu, N. R. Amundson, *Chem. Engng. Sci.*, **17**, 797 (1962).
5. T. D. Edgar, S. Hasan, R. G. Anthony, *Chem. Engng. Sci.*, **25**, 1463 (1970).
6. T. Tanlak, A. Ahmad, M. N. Treybig, R. G. Anthony, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 315 (1978).
7. P. J. Flory, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1561 (1940).

Scanned with OKEN Scanner

DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI SOLUȚIEI DE n-BUTIL-LITIU ÎN HIDROCARBURI*)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, RODICA STANCU,
CONSTANȚA TEODORESCU

În procesele de polimerizare anionică în care se utilizează drept catalizator *n*-butil-litiul, cunoașterea precisă și cît mai rapidă a concentrației soluțiilor sale prezintă o importanță deosebită, datorită corelației strînse dintre cantitatea de catalizator introdusă în amestecul de reacție și masa moleculară a polimerilor rezultați.

Se cunosc numeroase metode pentru determinarea concentrației soluțiilor de compuși organo-litici. Cea mai simplă dintre acestea este metoda titrării directe, bazată pe hidroliza alchil-litiului prin reacția:

$$R - Li + H_2O \rightarrow R - H + LiOH$$

Hidroxidul de litiu rezultat este apoi titrat cu acid clorhidric în prezență de fenolftaleină. Principalul dezavantaj al metodei constă în faptul că soluțiile de compuși organo-litici conțin în mod obișnuit, prin reacția cu urmele de apă și oxigen, cantități variabile de compuși ca LiOH, Li_2O, ROLi sau ROOLi, care nu inițiază reacțiile de polimerizare, dar care în urma hidrolizei dau o cantitate de hidroxid de litiu, care se adaugă celei rezultate prin hidroliza alchil-litiului.

În consecință, analiza prin titrare directă indică de obicei concentrații mai ridicate de compus organo-litic decît cele reale. Diferențele pot fi uneori foarte importante, în special pentru soluțiile mai vechi, care conțin cantități mari de produs de descompunere. O oarecare ameliorare poate fi adusă metodei dacă se ia precauția să se analizeze doar stratul superior, limpede, al soluțiilor decantate.

Datorită acestui dezavantaj major s-au căutat alte metode de determinare, bazate pe reacții specifice ale compușilor organo-litici. Cea mai răspîndită dintre

*) Lucrare publicată în *Revista de chimie*, **34**, *5*, 389 (1983).

Scanned with OKEN Scanner

acestea este metoda dublei titrări propusă de Gilman și Haubein [1], utilizînd reacția cu clorură de benzil în mediu de eter anhidru. În dietileter are loc formarea intermediară a benzil-litiului, neizolabil în condițiile reacției [1,2]:

$$C_6H_5-CH_2Cl \xrightarrow[Et_2O]{C_4H_9Li} C_6H_5-CH_2Li + C_4H_9Cl$$

$$C_4H_9Cl \downarrow \qquad \searrow C_6H_5-CH_2Cl$$

$$C_6H_5-C_5H_{11} \qquad C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$$

În tetrahidrofuran reacția ia un mers diferit, ducînd la formarea în final a stilbenului [3]:

$$C_6H_5-CH_2Cl \xrightarrow[THF]{C_4H_9Li} C_6H_5-\ddot{C}HClLi^{\oplus} \xrightarrow{C_6H_5-CH_2Cl}$$

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{C_4H_9Li} C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$$

În ambele cazuri compusul organo-litic este consumat integral prin reacția cu clorura de benzil. Cantitatea totală de litiu prezentă în probă este mai întîi determinată prin titrare directă. O altă probă din soluția de compus organo-litic este tratată cu clorură de benzil, după care este hidrolizată și titrată cu acid clorhidric, determinîndu-se astfel litiul prezent sub forma diferiților compuși R—Li. Diferența dintre rezultatele celor două titrări dă concentrația reală de R—Li. O variantă a metodei care constă în utilizarea 1,2-dibrom-etanului sau a bromurii de alil în locul clorurii de benzil a fost propusă de Gilman și Cartledge [4].

Deși metoda dublei titrări dă în mod normal rezultate corecte, în cazul soluțiilor de compuși organo-litici care conțin proporții ridicate de alcoxizi de litiu, se constată erori [5]. În special alcoxizii terțiari de litiu reacționează lent cu clorura de benzil sau 1,2-dibrom-etanul, producînd erori în plus. De asemenea, pot să mai apară erori prin faptul că virajul este greu de observat în prezența hidrocarburilor [6].

O variantă a metodei dublei titrări se bazează pe tratarea soluției de compus organo-litic cu o cantitate cunoscută de soluție standard de iod în eter anhidru avînd loc o eliminare de iodură de litiu [7]:

$$R-Li + I_2 \rightarrow R-I + LiI$$

Scanned with OKEN Scanner

Excesul de iod se titrează cu tiosulfat de sodiu în prezență de amidon ca indicator, determinîndu-se astfel conținutul de impurități din soluția de analizat. Pe o altă probă de soluție de R—Li se efectuează o titrare directă cu acid clorhidric. Diferența rezultatelor celor două titrări dă, ca și în cazul metodei Gilman, concentrația de compus organo-litic. Metoda are o serie de dezavantaje, dintre care cel mai important este legat de dificultățile practice ale utilizării unei soluții standard de iod în eter. Datorită volatilității ridicate a eterului, factorul soluției de iod poate varia rapid necesitînd etalonări frecvente, iar pe de altă parte eterul anhidru este higroscopic și umiditatea acestuia poate produce falsificarea rezultatelor prin hidroliza R—Li. În fine, reacția compușilor organo-litici cu iodul poate fi însoțită de o cuplare:

$$2\,R—Li + I_2 \rightarrow R—R + 2\,LiI$$

Prezența acestei reacții modifică stoechiometria procesului în ansamblu, introducînd erori.

O altă metodă indirectă constă în determinarea oxidimetrică cu V_2O_5 a compușilor organo-litici din soluție [8]. Această metodă constă în oxidarea unei probe din soluția R—Li cu pentoxid de vanadiu uscat în mediu de heptan, după care se tratează cu H_2SO_4 și apă la fierbere și se titrează cu o soluție-standard de acid sulfatoceric. Punctul de echivalență se stabilește potențiometric. Reacția de oxido-reducere este cantitativă și nu este influențată chiar de prezența unor cantități mari de alcoxizi de litiu. Metoda este însă lentă și relativ greoaie, și implică o preparare laborioasă a soluției standard de acid sulfatoceric. Everson [9] a propus o ingenioasă metodă termometrică, bazată pe măsurarea creșterii de temperatură produsă prin reacția dintre compusul organo-litic și o soluție-standard, anhidră, de n-butanol în toluen:

$$R—Li + n\text{-}C_4H_9OH \rightarrow R—H + n\text{-}C_4H_9OLi$$

Reacția este cantitativă și insensibilă chiar la prezența unor cantități mari de impurități în soluția de R—Li. Titrarea se efectuează într-un vas cu manta vidată și agitare magnetică, în care se introduce cu ajutorul unei micropompe dozatoare un debit constant de soluție de butanol peste proba de R—Li, în mediu de toluen. Temperatura se măsoară continuu cu ajutorul unui termistor introdus în vasul de titrare. Punctul de echivalență este atins în momentul în care încetează creșterea de temperatură. Metoda este precisă, dar necesită o aparatură complicată.

Pentru determinarea concentrației soluțiilor foarte diluate de n-butil-litiu, Urwin și Reed [10] au elaborat o metodă combinată, bazată pe rezonanța magnetică nucleară și absorbția în ultraviolet. În această metodă, RMN se folosește pentru

Scanned with OKEN Scanner

determinarea concentrației unor soluții-etalon de butil-litiu față de o soluție-standard de mesitilen. Prin această metodă absolută se pot obține rezultate precise pînă la concentrații de 0,1 M. Soluțiile de concentrație cunoscută servesc apoi la etalonarea metodei de absorbție în ultraviolet la lungimea de undă de 285 nm, la care absorbția variază liniar cu concentrația de butil-litiu. Se pot determina astfel, cu o precizie de $\pm 5\%$, concentrații de pînă la 10^{-3}M. Metoda lui Urwin și Reed, deși precisă, necesită un echipament complicat și nu este aplicabilă pentru determinări curente.

Se amintesc metodele de determinare a concentrației compușilor organo-litici bazate pe reacții de culoare specifice. Astfel, Eppley și Dixon [6] au propus titrarea unei cantități cunoscute de acid organic (acid benzoic) cu o soluție de R—Li, în mediu de dimetilsulfoxid și monoglim, folosind drept indicator trifenilmetanul. Pînă la punctul de echivalență are loc formarea de benzoat de litiu (incolor), iar la depășirea acestuia se formează trifenilmetil-litiul de culoare roșie:

$$R—Li + (C_6H_5)_3CH \rightarrow R—H + (C_6H_5)_3CLi$$

Metoda, deși directă, este incomodă prin numărul mare de reactivi necesari. Ceva mai recent s-a sugerat utilizarea unei reacții de culoare cu sulfiminele [11]:

$$R'—N=S=N—R' + R—Li \rightarrow LiRS(NR')_2$$

Această metodă necesită, de asemenea, reactivi speciali și nu prezintă avantaje deosebite față de celelalte metode enumerate.

Au mai fost elaborate diferite metode speciale care permit determinarea concentrației centrilor activi în amestecurile de reacție conținînd polimeri vii, care sînt mai bine adaptate pentru măsurarea concentrațiilor mici de compuși organo-litici și nu sînt perturbate de prezența polimerilor în probă.

Una dintre cele mai interesante metode din această categorie a fost dată de Brower și McCormick [12] și se bazează pe faptul că soluțiile active ale anionilor polistiril sau poli-α-metilstiril sînt intens colorate, iar produșii de descompunere ai acestora cu n-propanolul sînt incolori. Soluția de analizat conținînd anionii colorați este picurată dintr-o biuretă într-un vas de titrare în care se află sub agitare, o cantitate cunoscută de soluție standard de n-propanol, pînă la apariția culorii roșii caracteristice anionilor din probă, ceea ce indică consumarea completă a alcoolului din soluția-standard. Metoda a fost elaborată inițial pentru soluții de polistiril-sodiu, dar, în principiu, poate fi aplicată fără modificări și pentru alți contraioni, inclusiv litiul.

Szwarc [13] a elaborat o metodă de determinare a concentrației de polimeri vii prin titrare cu iodura de metil. Proba de analizat se introduce într-un vas

Scanned with OKEN Scanner

vidat în care se admite CH_3I sub formă de vapori, după care se îndepărtează prin evaporare toți componenții volatili ai amestecului de reacție. Reziduul solid se preia cu apă și benzen, iar în stratul apos se titrează iodura anorganică prin procedeul uzual.

O altă metodă de determinare a fost propusă de Trouton și Szwarc [14] și comportă reacția dintre compusul organo-litic și cetona lui Michler cu formarea unei leucobaze, care este apoi oxidată. Intensitatea culorii compusului rezultat, determinată spectrofotometric, este proporțională cu conținutul de centri activi (C—Li) din probă.

În cele ce urmează se va descrie o metodă de determinare a concentrației reale a soluțiilor de compuși organo-litici în hidrocarburi, bazată pe culoarea intensă a anionilor cu structură benzilică rezultați prin reacția dintre R—Li și monomeri din clasa olefinelor aromatice. Metoda este directă și prin aceasta simplă și precisă și nu este influențată chiar de prezența unor cantități relativ mari de alcoxizi. Aplicarea metodei va fi descrisă pentru cazul determinării concentrației soluțiilor de n-butil-litiu, dar ea poate fi folosită fără modificări și pentru alți compuși organo-litici reactivi față de olefinele aromatice.

Reacția dintre n-butil-litiu sau alți compuși organo-litici și olefinele aromatice duce la formarea unor anioni coloranți.

Această reacție reprezintă etapa de inițiere în polimerizarea anionică a monomerilor aromatici respectivi și decurge cu viteze foarte mari în prezență de baze Lewis, de exemplu în tetrahidrofuran [8]. Aceste specii moleculare sînt intens colorate în roșu, prezentînd un maxim de absorbție la lungimea de undă de 337 nm (în tetrahidrofuran) [15].

Tabelul 1

Parametrii spectrelor de absorbție electronică ai unor compuși organo-litici

R—Li	Maximul absorbției, λ_{max} nm	Coeficientul de extincție molară, log ε
Etil-litiu	—	1,70[1]
n-Butil-litiu	—	1,50[1]
Benzil-litiu	330	3,98
α-Metilbenzil-litiu	330	4,08
Polistiril-litiu	335	4,00
Poli-α-metilstiril-litiu	340	4,26[2]
1,1-Difenil-n-hexil-litiu[3]	496	4,26
	315	3,50

[1] la 300 nm; [2] valoare obținută pentru cumilpotasiu; [3] produsul de reacție dintre 1,1-difeniletilenă și n-butil-litiu.

Scanned with OKEN Scanner

În această metodă se folosește drept indicator o olefină aromatică, de preferință nepolimerizabilă în condițiile determinării, iar titrarea compusului se realizează cu o soluție heptanică de n-butanol. Întrucît speciile colorate (stiril- și poli-stiril-litiu) se formează numai prin reacția stirenului cu alchil-litiul și nu cu alți compuși conținînd litiu, eventual prezenți în soluția de analizat (LiOH, Li_2O, ROLi, ROOLi), rezultatul analizei reprezintă concentrația reală de R—Li.

Ca indicator se poate utiliza orice monomer care în condițiile analizei dă un anion intens colorat: stirenul, α-metilstirenul, difeniletilena etc. Indicatorii pot fi reversibili, ca de exemplu α-metilstirenul, la care polimerul se află în echilibru cu monomerul la temperatura ordinară, sau ireversibili, ca de exemplu stirenul, la care echilibrul este complet deplasat spre formarea de polimer. În varianta descrisă, a fost utilizat ca indicator α-metilstirenul, ușor accesibil și care dă anioni α-metil-stiril și poli-α-metilstiril puternic colorați. Ca mediu de reacție se preferă tetrahidrofuranul întrucît, spre deosebire de dietil-eter, nu reacționează, în condițiile analizei, cu compușii organo-litici. Anionii colorați rezultați prin reacția dintre compusul organo-litic și indicator pot fi titrați cu o mare varietate de compuși. Alcoolii prezintă avantajul unei reacții practic instantanee și stoechiometrice cu R—Li. Dintre alcooli a fost ales n-butanolul, care are o masă moleculară suficient de ridicată (74,12 $g \cdot mol^{-1}$) ceea ce reduce erorile la prepararea soluțiilor și la titrare. De asemenea, volatilitatea n-butanolului este relativ apropiată de a n-heptanului în care este dizolvat. Heptanul este un solvent convenabi prin purificarea sa simplă. Întrucît precizia analizei este influențată negativ de prezența urmelor de apă în soluția de butanol, utilizarea heptanului este avantajoasă prin absorbția sa mai redusă de apă atmosferică decît a altor hidrocarburi uzuale (98 ppm la echilibru, la 20°C).

Pentru eliminarea surselor de erori, toate manipulările reactanților și titrarea propriu-zisă se efectuează în atmosferă de argon purificat.

Metoda descrisă necesită următorii reactivi: soluție α-metilstirenică în tetrahidrofuran, de concentrație 10% vol; soluție de n-butanol în heptan, de concentrație 0,5 M; soluție de n-butil-litiu în ciclohexan, de concentrație aproximativ 0,2 M.

α-Metilstirenul a fost purificat prin distilare în vid și uscare pe hidrură de calciu. Tetrahidrofuranul a fost refluxat timp de două ore pe granule de KOH, după care a fost distilat pe o coloană cu 20 talere teoretice (TT).

Pentru uscare, tetrahidrofuranul distilat a fost stocat pe site moleculare 4 A activate.

Pentru prepararea soluției, 50 ml α-metilstiren au fost completați la 500 ml cu tetrahidrofuran; după omogenizare, soluția a fost păstrată într-un vas brun.

Scanned with OKEN Scanner

Butanolul (Reactivul, p.a.) de puritate 99,8%, determinată prin cromatografie de gaz, a fost distilat pe o coloană cu 20 TT și uscat prin stocare pe site moleculare 4 A activate.

Heptanul (Merck, p.a.) a fost, de asemenea, purificat prin distilare pe o coloană cu 20 TT și uscat pe site moleculare 4 A activate.

Soluția de n-butanol a fost preparată prin cîntărirea unei cantități de 37,06 g într-o fiolă și completarea la 1000 ml cu n-heptan, într-un balon cotat.

Soluția de n-butil-litiu a fost preparată prin diluarea cu ciclohexan distilat și uscat pe site moleculare 4 A, a unei soluții de concentrație 1,5 mol·l^{-1} rezultată din sinteză. Concentrația soluției diluate a fost de 0,25 M.

Se poate renunța la prepararea unei soluții speciale de n-butil-litiu, folosindu-se pentru pregătirea mediului chiar soluția de n-butil-litiu de analizat, cu condiția ca aceasta din urmă să nu aibă o concentrație prea ridicată.

Este recomandabil ca soluțiile preparate să fie păstrate în biurete automate cu robinete de teflon, sub atmosferă de argon dezoxigenat și uscat. În special pentru soluția de n-butil-litiu sînt indicate biuretele cu piston de teflon, care asigură o închidere bună și înlătură pericolul gripărilor.

Într-un balon de sticlă cu capacitatea de 150 ml, cu fund plat, prevăzut cu agitare magnetică, un șlif central pentru introducerea probei și a reactivilor și un șlif lateral pentru purjare cu argon, uscat în prealabil în etuvă și răcit sub argon, se introduc 20 ml soluție indicatoare de α-metilstiren în tetrahidrofuran. Se picură apoi, sub agitare, soluție de n-butil-litiu, pînă la apariția unei colorații roșii intense, stabile, caracteristice anionilor α-metilstiril. Dacă această colorație se menține timp de 5 min sub agitare, se picură soluție de butanol în n-heptan pînă la virajul de la culoarea roșie inițială la o culoare galben-verzuie. Adăugînd în continuare soluție de n-butanol, se observă un al doilea viraj de la verde la incolor. Oricare dintre aceste viraje poate fi considerat ca punct de zero al mediului, cu condiția ca titrarea probei de analizat să se facă pînă la atingerea aceluiași viraj.

După stabilirea mediului de reacție se introduc în balon, în contracurent de argon, 3 ml din soluția n-butil-litiu de analizat. Se observă din nou apariția instantanee a colorației roșii intense, caracteristice reacției cu indicatorul. Se titrează apoi cu soluție de n-butanol pînă la virajul roșu-verde sau verde-incolor.

Concentrația probei de n-butil-litiu se calculează prin următoarea relație:

$$C_{BuLi} = m \cdot V/v \qquad [\text{mmol} \cdot \text{ml}^{-1}]$$

unde V este volumul soluției de n-butanol folosit la titrare, ml, v volumul probei de n-butil-litiu de analizat, ml, iar m molaritatea soluției de n-butanol, mmol·ml^{-1}.

Metoda descrisă a fost testată în diferite condiții experimentale pentru determinarea gradului de reproductibilitate și al preciziei. Într-o primă serie de deter-

Scanned with OKEN Scanner

minări s-a măsurat concentrația aceleiași soluții de n-butil-litiu, folosind de fiecare dată mediu proaspăt cu viraj roșu-verde atît pentru realizarea mediului cît și pentru titrarea propriu-zisă (seria a, tabelul 2). Acestea au fost comparate cu o altă serie efectuată în aceleași condiții cu diferența că s-a urmărit atingerea virajului verde-incolor (seria b, tabelul 2). Se constată că alegerea virajului nu influențează rezultatele determinărilor.

Tabelul 2

Determinarea concentrației unei soluții de n-butil-litiu în mediu proaspăt. Indicator: α-metilstiren

Nr. crt.	v n-BuLi, ml	V BuOH, ml	[BuLi], mol. l^{-1}	Culoarea virajului
1a	1,29	3,22	1,248	verde
2a	1,72	4,32	1,256	verde
3a	2,02	5,02	1,243	verde
4a	1,60	3,98	1,244	verde
5a	2,22	5,57	1,254	verde
1b	2,60	6,48	1,246	incolor
2b	1,30	3,25	1,250	incolor
3b	1,47	3,67	1,248	incolor
4b	2,25	5,58	1,240	incolor
5b	2,10	5,22	1,243	incolor

În scopul evaluării sensibilității metodei față de prezența butoxidului de litiu, au fost efectuate determinări succesive ale unor probe de n-butil-litiu în același mediu, urmărindu-se atingerea virajului fie la verde, fie la incolor (seriile c și d, tabelul 3). Din datele prezentate se constată că, deși concentrația de butoxid de litiu a crescut de la o determinare la alta în urma reacției butil-litiului cu butanolul, nu se poate remarca o deviere sistematică a rezultatelor obținute în măsurători succesive.

Tabelul 3

Determinări succesive ale concentrației soluției de n-butil-litiu în același mediu. Indicator: α-metilstiren

Nr. crt.	v n-BuLi, ml	V BuOH, ml	[BuLi], mol·l^{-1}	[BuOLi], mol·l^{-1}	Culoarea virajului
1c	2,19	5,39	1,231	0,098	verde
2c	1,12	2,79	1,245	0,130	verde
3c	0,90	2,24	1,244	0,150	verde
4c	0,75	1,87	1,247	0,165	verde
5c	1,45	3,62	1,248	0,188	verde
1d	2,10	5,22	1,243	0,096	incolor
2d	2,74	6,77	1,235	0,163	incolor
3d	1,61	4,01	1,245	0,188	incolor
4d	1,50	3,72	1,240	0,207	incolor
5d	1,12	2,75	1,228	0,218	incolor

Scanned with OKEN Scanner

Concentrația aceleeași soluții de n-butil-litiu a fost determinată, pentru comparație, prin metoda clasică Gilman-Cartledge. Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4 (seria e).

Pentru a se decela o eventuală influență a naturii olefinei aromatice folosite drept indicator, au fost efectuate determinări comparative utilizînd ca indicator difeniletilena, respectiv α-metilstirenul (viraj la verde). În fiecare serie de determinări (seriile f și g, tabelul 5) s-a folosit același mediu, deci titrările au avut loc în prezența unor cantități crescătoare de butoxid de litiu. Se constată că natura indicatorului nu influențează rezultatele determinărilor.

Tabelul 4

Determinarea concentrației soluției de n-butil-litiu prin metoda Gilman-Cartledge (reactiv: bromură de alil)

Nr. crt.	[Litiu total] mol·l^{-1}	[n-BuLi] mol·l^{-1}
1e	1,427	1,280
2e	1,430	1,288
3e	1,425	1,283
4e	1,428	1,286
5e	1,427	1,287

Parametrii statistici ai celor șapte serii de determinări sînt prezentați în tabelul 6. După cum se poate observa, reproductibilitatea metodei propuse a fost practic aceeași în toate variantele testate și egală cu cea a metodei de referință Gilman-Cartledge.

Analiza dispersională monofactorială, ale cărei date sînt prezentate în tabelul 7, arată că între rezultatele obținute prin diferitele variante testate ale metodei

Tabelul 5

Determinarea comparativă a concentrației unei soluții de n-butil-litiu folosind ca indicator difeniletilena, respectiv α-metilstirenul. Viraj la verde

Nr. crt.	v n-BuLi, ml	V BuOH, ml	[BuLi], mol·l^{-1}	[BuOLi], mol·l^{-1}	Indicator
1f	1,36	3,38	1,243	0,068	difeniletilenă
2f	2,15	5,36	1,247	0,135	difeniletilenă
3f	1,50	3,75	1,250	0,166	difeniletilenă
4f	2,25	5,60	1,245	0,199	difeniletilenă
5f	1,80	4,47	1,241	0,218	difeniletilenă
1g	2,60	6,49	1,248	0,111	α-metilstiren
2g	2,15	5,38	1,252	0,162	α-metilstiren
3g	1,80	4,47	1,242	0,190	α-metilstiren
4g	1,50	3,77	1,258	0,208	α-metilstiren
5g	2,05	5,11	1,249	0,228	α-metilstiren

nu există diferențe semnificative. Aceasta demonstrează că se poate alege fie virajul la verde, fie virajul la incolor, iar prezența chiar a unor concentrații ridicate de butoxid de litiu nu influențează rezultatul determinărilor, indiferent de natura olefinei alese drept indicator. În consecință, există posibilitatea de a se efectua

Scanned with OKEN Scanner

determinări succesive ale concentrației unor probe de n-butil-litiu în același mediu, ceea ce constituie un avantaj al metodei propuse.

Tabelul 6

Parametrii statistici ai determinărilor

Seria	Media	Dispersia $s^2 \cdot 10^5$	Abaterea medie pătratică $s \cdot 10^3$
a	1,249	3,40	5,83
b	1,245	1,58	3,97
c	1,243	4,75	6,89
d	1,238	4,67	6,83
e	1,285	1,07	3,27
f	1,245	1,22	3,49
g	1,248	5,40	7,35

Tabelul 7

Analiza dispersională

Între seriile	Dispersia în grupe $s_1^2 \cdot 10^4$	Dispersia între grupe $s_2^2 \cdot 10^4$	$F = s_1^2/s_2^2$	$F_{crit.}$, 0,05
a/b	0,249	0,324	1,301	10,1
c/d	0,471	0,576	1,223	10,1
a/c	0,407	0,900	2,208	10,1
a/e	0,223	32,041	143,400	10,1
f/g	2,310	0,810	0,351	10,1

Tot din datele prezentate în tabelul 7, se observă că între valorile concentrației soluției de compus organo-litic determinată prin metoda propusă și cele rezultate prin metoda clasică Gilman-Cartledge există diferențe semnificative, deși acestea sînt în valoare absolută relativ reduse: metoda Gilman-Cartledge dă valori cu circa 3,2% mai ridicate decît cele rezultate prin metoda propusă.

O explicație posibilă a acestei diferențe ar fi aceea că în cursul hidrolizei amestecului de compuși ai litiului care se efectuează în metoda Gilman-Cartledge are loc și hidroliza parțială a compusului organic halogenat. Hidracidul rezultat reacționează cu hidroxidul de litiu reducînd concentrația acestuia, astfel încît conținutul de impurități determinat prin această metodă rezultă mai mic decît cel real și în consecință concentrația de compus organo-litic activ rezultă mai ridicată decît cea reală.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. H. GILMAN, S. H. HAUBEIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1515 (1944).
2. R. G. JONS, H. GILMAN, *Org. Reactions*, 6, 339 (1951).
3. D. F. HOEG, D. I. LUSK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, *5*, 928 (1964).
4. H. GILMAN, F. K. CARTLEDGE, *J. Organometal. Chem.*, **2**, *3*, 447 (1964).
5. C. W. KAMIENSKI, D. L. ESMAY, *J. Org. Chem.*, **25**, *10*, 115 (1960).
6. R. J. EPPLEY, J. A. DIXON, *J. Organometal. Chem.*, **8**, 176 (1967).
7. A. P. CLIFFORD, R. R. OLSEN, *Analyt. Chem.*, **32**, *3*, 544 (1960).
8. P. F. COLLINS, C. W. KAMIENSKI, D. L. ESMAY, R. B. ELSTEAD, *Analyt. Chem.*, 33, *2*, 468 (1961).
9. W. L. EVERSON, *Analyt. Chem.*, **36**, *4*, 854 (1964).
10. J. R. URWIN, P. M. REED, *J. Organometal. Chem.*, **15**, *1*, 1 (1968).
11. J. KUYPER, P. C. KEIJZER, K. VRIEZE, *J. Organometal. Chem.*, **116**, *1*, 1 (1976).
12. F. M. BROWER, H. W. MC CORMICK, *J. Polym. Sci.*, **A 1**, *5*, 1749 (1973).
13. M. SZWARC, „Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes", Wiley-Interscience, New York, 1968.
14. J. TROUTON, M. SZWARC, *Macromol. Chem.*, **37**, 39 (1960).
15. R. WAACK, M. A. DORAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, *11*, 1651 (1963).

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul III

POLIMERI SINTETIZAȚI PRIN POLICONDENSARE

POLIESTERI PENTRU POLIURETANI. POLIESTERI LINIARI CU CARACTERISTICI IMPUSE. I *)

ELENA CEAUȘESCU, CONSTANȚA SDRULA,
ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG

Studierea principalelor aspecte ridicate de policondensarea liniară ireversibilă de către Flory [1], Burnett [2], Simionescu [3], Solomon [4] a condus la stabilirea de relații riguroase pentru multe sisteme, folosind diferite metode de calcul (Kilkson [5], Goodrich [6], Case [7], Hermans [8], Abraham [9], Stockmayer [10], Nanda [11] ș.a.). Aplicarea acestor relații teoretice pe sisteme reale prezintă însă cîteva inconveniente: pe de o parte, principalul parametru de reacție ce intervine în ecuații, și anume gradul de avansare a reacției, nu este o mărime direct determinabilă; pe de altă parte, condițiile de utilizare a polimerului rezultat impun urmărirea pe parcursul reacției și a unor parametri care nu se corelează imediat cu cei teoretici.

Studiul de față a avut ca scop obținerea unor poliesteri liniari pe bază de acid adipic și 1,4-butilenglicol cu anumite caracteristici. Poliesterii rezultați fiind destinați obținerii unor adezivi poliuretanici, trebuie să aibă valori impuse pentru indicele de aciditate (*IA*, mg KOH/g), pentru indicele de hidroxil (*I*OH, mg KOH/g) și pentru masa moleculară medie numerică ($\overline{M}_n$).

Pentru a stabili condițiile de sinteză a unor astfel de poliesteri, a fost necesară în primul rînd deducerea unor relații care să coreleze caracteristicile urmărite (*IA*, *I*OH, $\overline{M}_n$) cu parametrii teoretici uzuali (raportul molar dintre reactanți, r, gradul de avansare a reacției în raport cu fiecare dintre funcțiuni, α, β); de asemenea, s-au ales unele mărimi care să fie ușor determinabile și să se coreleze bine cu relațiile teoretice, pentru a permite controlul facil al reacției.

Pentru conducerea experiențelor s-a folosit o instalație de laborator clasică, din sticlă. Ea se compune dintr-un balon de sulfonare de 1,5 l, prevăzut cu agitator

*) Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 septembrie 1981.

Scanned with OKEN Scanner

tip ancoră dublă, coloană de rectificare cu umplutură și încălzire electrică. Instalația se poate racorda alternativ la o trompă de apă sau la o pompă de vid preliminar.

Amestecul de reacție se încălzește treptat și, din momentul apariției primei picături de apă în capul coloanei (momentul zero al reacției), după o scurtă perioadă de reflux total pentru atingerea echilibrului, se începe eliminarea apei de reacție. Îndepărtarea apei este înlesnită continuu, mai întîi prin creșterea progresivă a temperaturii de reacție, pînă la atingerea temperaturii maxime dorite, apoi prin scăderea treptată a presiunii sistemului, pînă la o valoare finală de circa 10 mmHg. Pentru asigurarea unei viteze de reacție satisfăcătoare pentru studiu, după 7 ore de la începutul distilării se introduce în balon catalizatorul ($SnCl_2$) în cantitate de 0,005% față de greutatea amestecului de reactanți. Din acest moment, reacția continuă pînă la atingerea parametrilor doriți, fără modificarea condițiilor. Aceste condiții de reacție se potrivesc cazului clasic din teoria policondensării: poliesterificarea liniară (în topitură, cu amestecare perfectă și îndepărtarea continuă a apei de reacție) a unui acid bibazic AA cu un glicol BB, în absența reacțiilor secundare nedorite (ciclizare, degradare termică a monomerilor ș.a.).

Folosind notațiile lui Case [7], după care α reprezintă probabilitatea de reacție a funcțiunii A = fracția de grupe A care au reacționat = gradul de avansare a reacției în raport cu funcțiunile A; β același lucru, pentru funcțiunile de tip B; N_{AA}, N_{BB} numărul inițial de molecule de monomer AA, respectiv BB; $N_0 = N_{AA} + N_{BB}$ numărul inițial de molecule din sistem; W_{AA}, W_{BB} greutatea unei unități AA, respectiv BB, reacționate (restul monomeric din lanț, ținînd cont de fragmentul care se elimină), din considerente statistice simple se obțin relațiile teoretice de bază care ar trebui să guverneze acest tip de policondensări [7]:

$$r = N_{AA}/N_{BB} = \beta/\alpha, \quad r \leqslant 1, \tag{1}$$

$$N_0 = N_{AA}\,(1 + \alpha/\beta), \tag{2}$$

$G = N_0\,(\beta W_{AA} + \alpha W_{BB})/(\alpha + \beta)$ greutatea totală a sistemului, ținînd cont de eliminarea apei, (3)

din funcția de distribuție numerică:

$n_1 = 2N_0\alpha\beta(1 - \alpha)\,(1 - \beta)/(\alpha + \beta)\,(1 - \alpha\beta)$ molecule de tipul xAA+xBB, (4)

$n_2 = N_0\alpha(1 - \beta)^2/(\alpha + \beta)\,(1 - \alpha\beta)$ molecule de tipul xAA + + $(x + 1)$BB, (5)

$n_3 = N_0\beta(1 - \alpha)^2/(\alpha + \beta)\,(1 - \alpha\beta)$ molecule de tipul xAA + + $(x-1)$ BB, (6)

Scanned with OKEN Scanner

$$\bar{M}_n = (rW_{AA} + W_{BB})/(1 + r - 2r\alpha)$$ masa moleculară medie numerică. (7)

Aceste ecuaţii conţin, în afară de datele iniţiale ale sistemului (r, N_{AA}, N_{BB}, W_{AA}, W_{BB}), o singură necunoscută privind poliesterul final: gradul de avansare a reacţiei în raport cu oricare din cele două funcţiuni (α, β). Din punct de vedere practic însă, acesta nu poate constitui decît o mărime de calcul, nefiind determinabil direct experimental; în plus, sistemul final (poliesterul) se obişnuieşte să se caracterizeze prin alţi indicatori, cum ar fi *IA*, *I*OH, viscozitate ş.a.

Pornind de la relaţiile (1)—(6), se pot stabili ecuaţii de utilitate practică după cum urmează:

Fie $n_A = n_1 + 2n_3$, numărul de funcţiuni libere (nereacţionate) de tip A, atunci din (4) şi (6) rezultă:

$$n_A = 2N_0\beta(1 - \alpha)/(\alpha + \beta)$$ funcţiuni A libere (8)

şi ţinînd cont de (3)

$$n_A/G = 2\beta(1 - \alpha)/(\beta W_{AA} + \alpha W_{BB}) =$$

$$= 2r(1 - \alpha)/(rW_{AA} + W_{BB})$$ funcţiuni A libere per gram sistem. (9)

Dacă A reprezintă funcţiuni acide COOH, care se titrează mol la mol cu KOH (1 val. KOH = 56,1), atunci indicele de aciditate *IA* al poliesterului final, exprimat în mg KOH/g, va fi, din (9):

$$IA = 112\,200\, r(1 - \alpha)/(rW_{AA} + W_{BB}). \quad (10)$$

În cazul poliesterilor polioli pentru poliuretani, avînd grupe terminale OH deci lucrîndu-se în permanenţă cu un exces de glicol faţă de acid, se utilizează frecvent în calcule şi recepturi, în locul lui r, mărimea denumită „exces de hidroxil", EOH_0, care reprezintă raportul dintre numărul total de funcţiuni OH şi cel de funcţiuni COOH din sistemul iniţial. Este evident că pentru poliesterii liniari avem

$$EOH_0 = (OH)/(COOH) = 2N_{BB}/2N_{AA} = 1/r. \quad (11)$$

Procedînd în mod analog pentru funcţiunile de tip B:

$$n_B = n_1 + 2n_2 = 2N_0\alpha(1 - \beta)/(\alpha + \beta)$$ funcţiuni B libere, (12)

Scanned with OKEN Scanner

$$n_B/G = 2\alpha(1-\beta)/(\beta W_{AA} + \alpha W_{BB}) =$$
$$= 2(1-\alpha r)/(rW_{AA} + W_{BB}) \text{ funcțiuni B per gram} \quad (13)$$

și deci, dacă B sînt funcțiuni hidroxil OH, care se titrează indirect mol la mol cu KOH, atunci indicele de hidroxil *I*OH, în mg KOH/g, va fi

$$I\text{OH} = 112\,200(1-\alpha r)/(rW_{AA} + W_{BB}). \quad (14)$$

Din ecuațiile (10) și (14) se observă că între *IA* și *I*OH există o relație care nu depinde de gradul de avansare a reacției, ci numai de raportul între componenți:

$$I\text{OH} - IA = 112\,200(1-r)/(rW_{AA} + W_{BB}). \quad (15)$$

De aici rezultă

$$r = [112\,200 - W_{BB}(I\text{OH} - IA)]/[112\,200 + W_{AA}(I\text{OH} - IA)] \quad (16)$$

și din (10) sau (14)

$$\alpha = 1 - IA(rW_{AA} + W_{BB})/112\,200\,r,$$

$$\alpha = 1/r - I\text{OH}(rW_{AA} + W_{BB})/112\,200\,r. \quad (17)$$

Dacă adăugăm relația cunoscută a masei moleculare medii numerice calculată prin metoda grupelor terminale

$$\overline{M}_n = 112\,200/(IA + I\text{OH}), \quad (18)$$

atunci (10), (14)—(18) formează un set complet de ecuații, care corelează condițiile inițiale de sinteză (r, N_{AA}, W_{AA}, W_{BB}) cu caracteristicile produsului final (*IA*, *I*OH, $\overline{M}_n$). Aceste relații sînt suficiente pentru calculul oricărui parametru de reacție cînd se cunosc două mărimi independente oarecare.

În cazul concret al sistemului acid adipic — 1,4-butilenglicol, avem

W_{AA}: $HOOC(CH_2)_4COOH$ — 2 (OH) restul acid
146 $2\times17 =$ 112

W_{BB}: $HO(CH_2)_4OH$ — 2 (H) restul glicolic
90 $2\times1 =$ 88

care se introduc în relaţiile (1)—(18). În continuare se pot efectua atît calcule directe, de tipul cum trebuie condus un sistem iniţial cunoscut (r, N, W) pentru a obţine o anumită caracteristică a poliesterului, mai incomod de determinat experimental (IOH, $\overline{M}_n$), adică corelaţia între proprietăţile poliesterului cînd se cunoaşte receptura iniţială, cît şi calcule inverse, cînd se pune problema de a se determina receptura iniţială în aşa fel încît să se obţină poliesterul dorit. De exemplu, pentru realizarea unei serii de poliadipaţi de 1,4-butilenglicol cu aciditate redusă ($IA = 1{,}5$), de diferite mase moleculare, necesari unui studiu pentru adezivi poliuretanici, valorile calculate şi cele obţinute sînt reprezentate în figura 1.

În ceea ce priveşte controlul reacţiei, cunoscîndu-se EOH_0 şi urmărindu-se avansarea reacţiei prin determinarea indicelui de aciditate, din aceste valori se pot calcula oricare alte caracteristici.

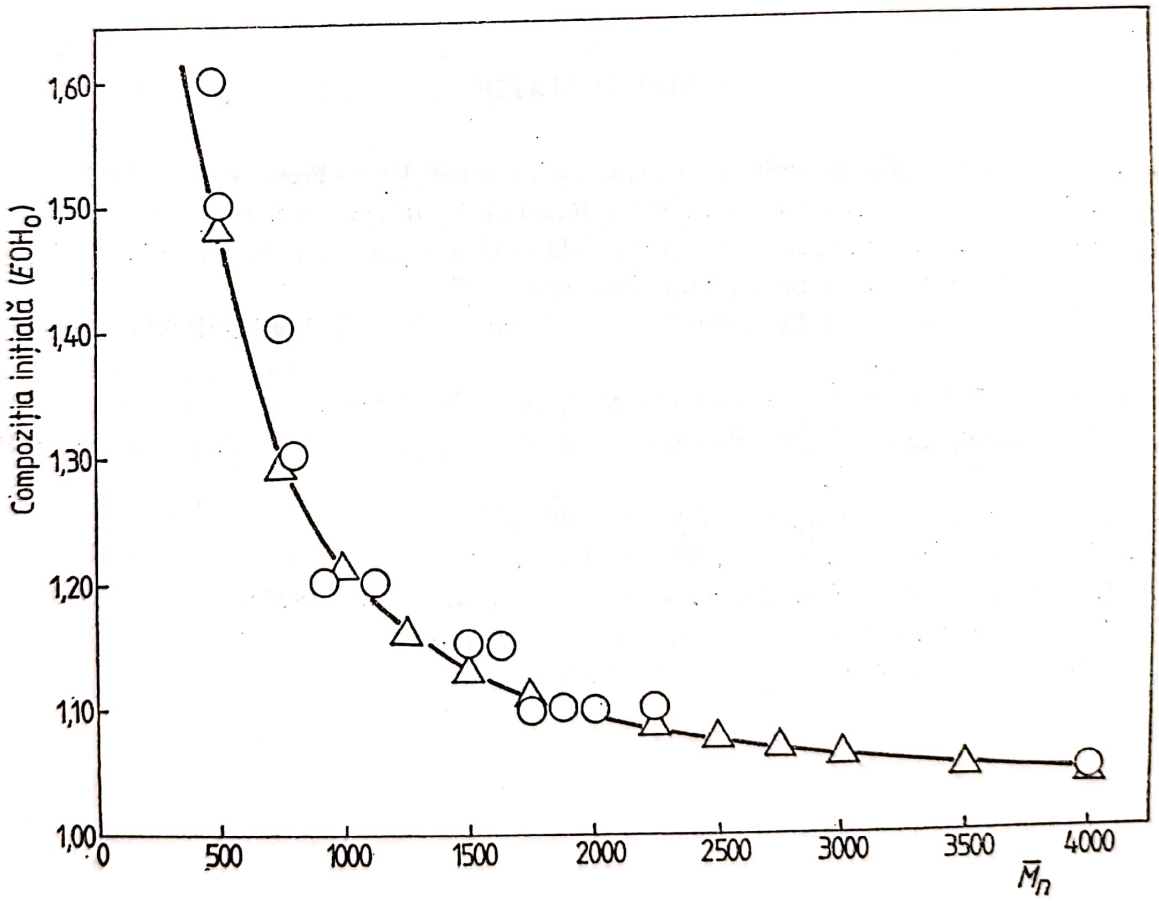


Fig. 1. — Corelaţia între excesul de hidroxil iniţial (EOH_0) şi masa moleculară medie numerică ($\overline{M}_n$) a poliesterilor pe bază de acid adipic şi 1,4-butilenglicol. ○ valori experimentale; △ valori calculate.

Relaţiile (10)—(18) astfel stabilite sînt teoretic valabile numai dacă nu apar pe parcursul reacţiei alte modificări, de compoziţie sau de greutate, ale sistemului (în afară de eliminarea apei de reacţie, care a fost luată în consideraţie).

Scanned with OKEN Scanner

În condiții reale au loc atît pierderi de materiale din sistem, pe traseul de volatile, favorizate de condițiile energice de reacție (vid înaintat și temperatură ridicată), cît și modificări de compoziție, monomerii avînd în general volatilități diferite. Se explică astfel ușoarele abateri ale valorilor recepturilor reale de la cele calculate, sistemul cerînd practic un exces ușor de componentă hidroxilică, mai volatilă.

Pentru poliesterificarea liniară a unui acid bibazic cu un glicol, cu eliminarea numai a apei de reacție, se pot stabili relații care să coreleze parametrii reacției (EOH_0, α, β) cu caracteristicile produsului final (*IA*, *I*OH, *E*OH).

Corespondența între valorile calculate și cele experimentale este foarte bună în cazul esterificării catalitice în topitură a acidului adipic cu 1,4-butilenglicol.

Desfășurarea reacției poate fi urmărită prin variația indicelui de aciditate, mărime rapid și precis determinabilă experimental.

BIBLIOGRAFIE

1. P. J. Flory, „Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, 1953.
2. G. M. Burnett, „Mechanism of Polymer Reactions", Interscience, London, 1954.
3. Cr. Simionescu, V. Bulacovschi, „Tratat de chimia compușilor macromoleculari", vol. 3, Edit. didactică și pedagogică, București, 1976.
4. D. H. Solomon, Chap. 1 în „Step-Growth Polymerizations", Marcel Dekker, New York, 1972.
5. H. Kilkson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **3**, *4*, 281 (1964).
6. F. C. Goodrich, Chap. F în „Polymer Fractionation", M. J. R. Cantow, Academic Press, New York, 1967.
7. L. C. Case, *J. Polym. Sci.*, **29**, *120*, 455 (1958).
8. J. J. Hermans, *Makromol. Chem.*, **87**, *21* (1965).
9. W. H. Abraham, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **2**, *3*, 221 (1963).
10. W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **11**, *45* (1943).
11. V. S. Nanda, *J. Polym. Sci.*, **A2**, *5*, 2275 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

POLIESTERI PENTRU POLIURETANI. POLIESTERI LINIARI CU CARACTERISTICI IMPUSE. II*)

ELENA CEAUȘESCU, CONSTANȚA SDRULA,
ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG

În lucrarea anterioară [1] s-au dedus relații uzuale care corelează parametrii reacției (raport molar între reactanți — r, grad de avansare a reacției în raport cu fiecare funcțiune — α, β) cu caracteristicile fizico-chimice impuse ale poliesterului final (indice de aciditate — IA, indice de hidroxil — IOH, masă moleculară medie numerică — $\overline{M}_n$) pentru cazul poliesterificării liniare în topitură a acizilor bibazici cu glicoli.

Relațiile s-au verificat pe sistemul acid adipic—1,4-butilenglicol, cu eliminarea apei de reacție, fiind valabile cu condiția ca pe parcursul reacției să nu apară alte modificări de compoziție sau de greutate ale sistemului.

În practică, multe soluții tehnologice prevăd, cum este și cazul la anumiți poliesteri pentru poliuretani, o etapă scurtă de devolatilizare a produsului. Se realizează astfel nu numai o creștere a punctului de inflamabilitate, dar și o îngustare a distribuției maselor moleculare și o eliminare a monomerilor nereacționați din poliesterul și așa mic molecular (oligomeri).

Lucrarea de față are drept scop stabilirea relațiilor care corelează parametrii reacției cu caracteristicile fizico-chimice ale produsului obținut pentru sisteme cu modificare de compoziție sau greutate, în condițiile eliminării apei de reacție și ale devolatilizării finale a produsului, cu exemplificare pe sistemul acid adipic—1,4-butilenglicol.

S-au efectuat experimentări într-o instalație clasică de esterificare, folosind tehnologia descrisă anterior [1], cu deosebirea că în faza finală produsul s-a supus unei operații de devolatilizare la temperatură ridicată (200—240°C) și vid înaintat (5—10 mm Hg) timp de 15 min.

*) Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 septembrie 1981.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultatele obținute arată modificări importante de la recepturile inițiale sau de la cele calculate prin relațiile anterioare [1].

Pentru a putea prevedea și calcula aceste abateri, s-a pornit de la ipoteza plauzibilă că prin devolatilizare, din sistem pleacă numai monomerii volatili rămași nereacționați. În cazul uzual al poliadipaților de glicoli inferiori, se va admite deci că din sistem se elimină cantitatea de glicol rămasă nereacționată pînă la momentul respectiv. Cu alte cuvinte, cinetica de reacție se consideră neschimbată, rămînînd valabile relațiile anterioare, pînă în momentul final, cînd are loc devolatilizarea, într-un timp scurt în raport cu durata totală a reacției.

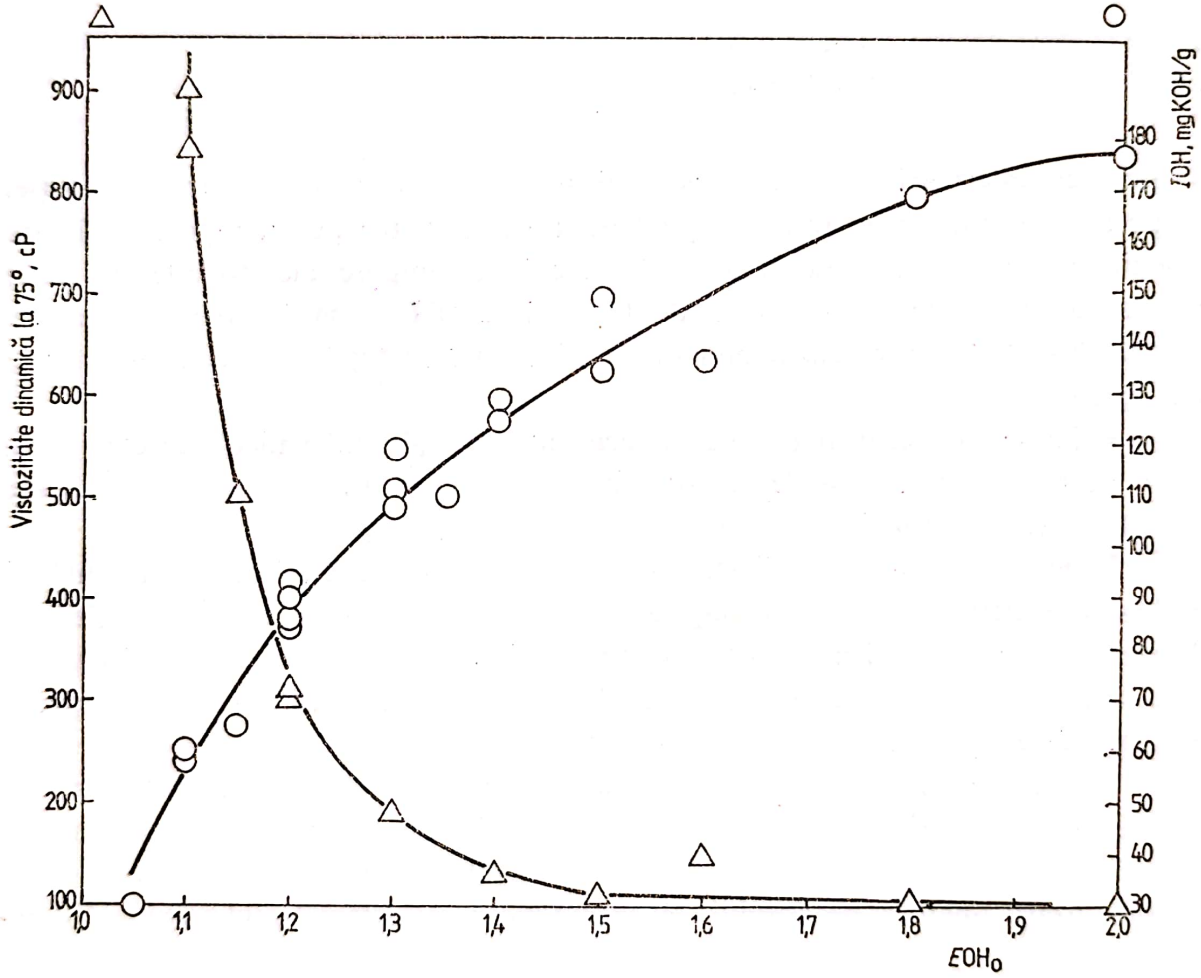


Fig. 1. — Dependența indicelui de hidroxil (IOH) și viscozității (η^{75}) poliadipatului de 1,4-butilenglicol de excesul de hidroxil din receptura inițială (EOH_0).

Această ipoteză este susținută de mai multe aspecte experimentale. Pe de o parte, sistemul are o comportare cinetică normală, asemănătoare cazurilor precedente; astfel, pe măsură ce crește raportul OH: COOH în receptura inițială (EOH_0) crește indicele de hidroxil al poliesterului final (fig. 1). În plus, creșterea EOH este

Scanned with OKEN Scanner

corelată cu scăderea corespunzătoare a viscozității în topitură (η^{75}), deci a masei moleculare. De asemenea, creşterea temperaturii de reacţie conduce firesc la creşterea viscozităţii sistemului şi la scăderea indicelui de hidroxil al poliesterului (fig. 2).

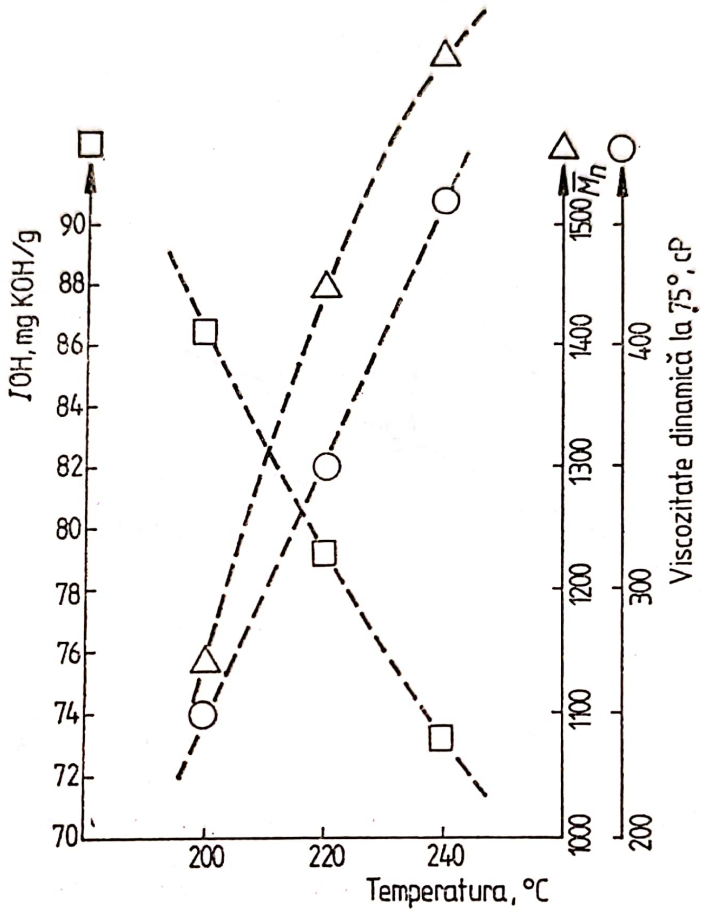


Fig. 2. — Dependenţa indicelui de hidroxil (*I*OH), masei moleculare ($\overline{M}_n$) şi viscozităţii (η^{75}) poliadipatului de 1,4-butilenglicol de temperatura de reacţie.

Pe de altă parte, bilanţurile de materiale arată o modificare a compoziţiei sistemului faţă de receptura iniţială; valorile *E*OH finale, din poliester, sînt sistematic inferioare celor iniţiale $E\mathrm{OH}_0$ (fig. 3). Abaterea este accentuată de creşterea temperaturii şi a duratei de reacţie (fig. 4), adică prin favorizarea devolatilizării.

Admiţînd deci ipoteza eliminării glicolului nereacţionat şi pornind tot de la relaţiile şi notaţiile lui Case [2] (sau direct din considerente statistice), numărul de molecule de monomeri rămase nereacţionate va fi

$$n_{BB} = N_0\,\alpha(1-\beta)^2/(\alpha+\beta) = N_{BB}(1-\alpha r)^2 = \\ = N_{AA}\cdot E\mathrm{OH}_0(1-\alpha/E\mathrm{OH}_0)^2, \qquad (1)$$

$$n_{AA} = N_0\beta\,(1-\alpha)^2/(\alpha+\beta) = N_{AA}(1-\alpha)^2, \qquad (2)$$

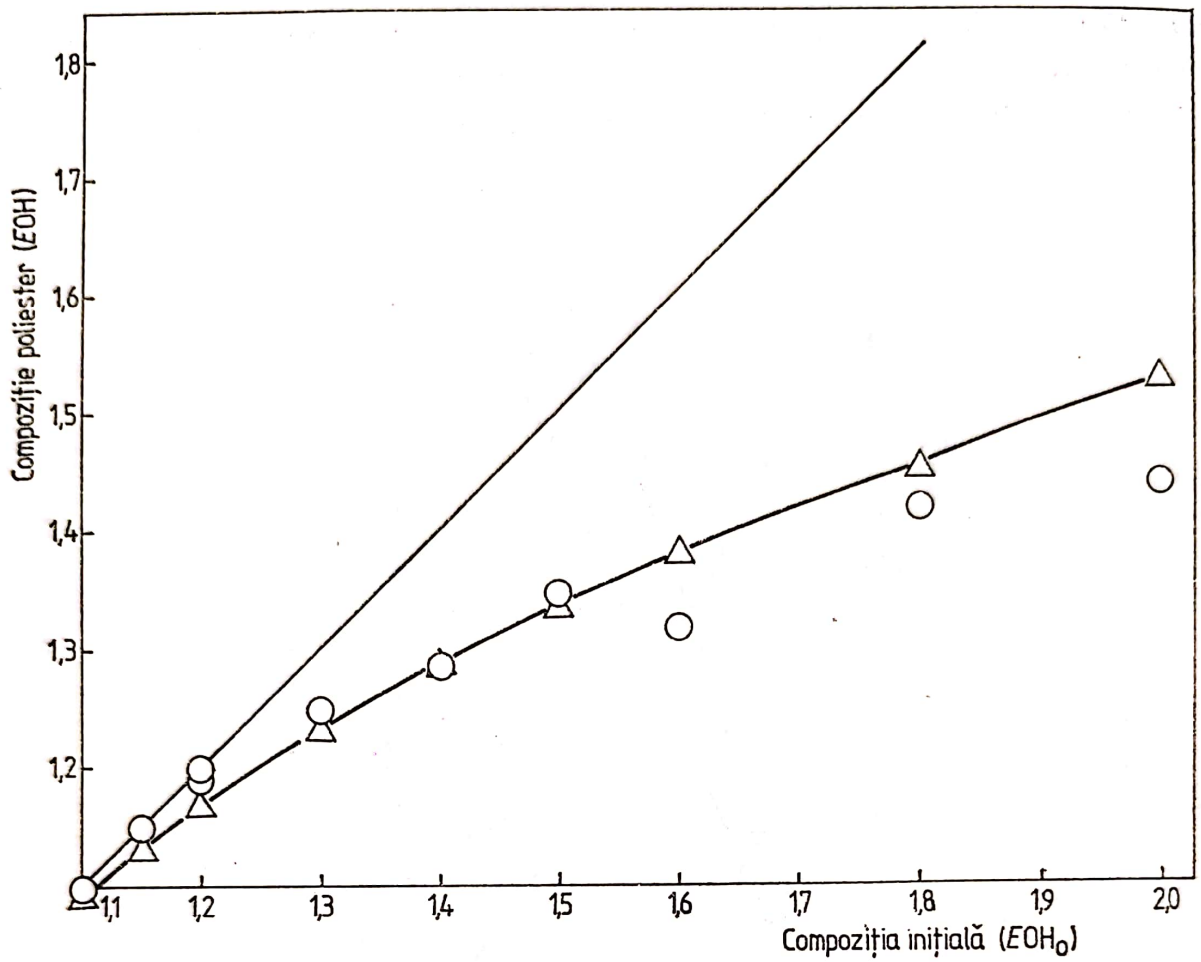


Fig. 3. — Corelația între compoziția poliadipatului de 1,4-butilenglicol și compoziția inițială a amestecului de reacție.
△ valori calculate; ○ valori experimentale.

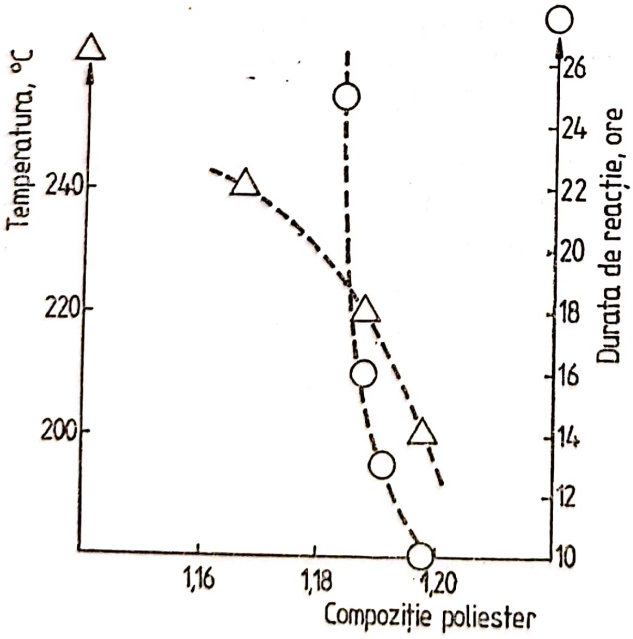


Fig. 4. — Dependența compoziției poliadipatului de 1,4-butilenglicol de temperatura și durata de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

unde N_{AA}, N_{BB} este numărul inițial de molecule de monomer AA, respectiv BB; $N_0 = N_{AA} + N_{BB}$ numărul inițial de molecule din sistem; n_{AA}, n_{BB} numărul de molecule de monomer AA, respectiv BB rămase nereacționate; α, β gradul de avansare a reacției în raport cu funcțiunile A, respectiv B; $E\mathrm{OH}_0$ excesul de hidroxil inițial; $E\mathrm{OH}_0 = 1/r = 1/(N_{AA}/N_{BB}) = N_{BB}/N_{AA}$.

Dacă acest glicol se elimină, atunci numărul total de funcțiuni B rămase în sistem va fi:

$$n_B = n_1 + 2n_2 - 2n_{BB} = 2\alpha N_{AA}(1 - \alpha r), \tag{3}$$

în timp ce numărul de funcțiuni acide A nu se schimbă (acidul se conservă, nefiind volatil):

$$n_A = 2N_0\beta(1 - \alpha)/(\alpha+\beta) = 2N_{AA}(1 - \alpha). \tag{4}$$

În aceste condiții vom avea pentru indicele de aciditate, respectiv pentru indicele de hidroxil relațiile:

$$IA = 112\,200 \cdot N_{AA}(1 - \alpha)/G, \tag{5}$$

$$I\mathrm{OH} = 112\,200 \cdot N_{AA}\alpha(1 - \alpha r)/G, \tag{6}$$

unde G este greutatea sistemului, dar sistemul și-a pierdut un grad de libertate și nu se mai poate stabili o relație între IA și IOH independentă de α sau de r:

$$I\mathrm{OH}/IA = \alpha(1 - \alpha r)/(1 - \alpha) = I. \tag{7}$$

Eliminarea preferențială a glicolului, mai volatil, va determina modificarea compoziției poliesterului final în comparație cu compoziția inițială a sistemului, notată prin $E\mathrm{OH}_0 = 1/r$, deci este necesară pentru poliester introducerea unei mărimi similare:

$$E\mathrm{OH} = 1/r_{\text{polim.}} = (N_{BB} - n_{BB})/N_{AA} = 2\alpha - \alpha^2 r, \tag{8}$$

care evident că nu poate avea semnificația uzuală de exces de hidroxil, ci pur și simplu de raport molar dintre monomeri în poliester.

Combinînd ecuațiile (7) și (8), se obține o relație care corelează datele inițiale (r, $E\mathrm{OH}_0$) cu cele ale poliesterului final ($r_{\text{polim.}}$, IA, IOH):

$$\alpha = \{(1 + I) - [(1 + I)^2 - 4rI)]^{1/2}\}/2r. \tag{9}$$

Scanned with OKEN Scanner

Folosind relațiile (7), (8), (9), în cazul șarjelor efectuate, se remarcă o bună concordanță între datele experimentale și cele calculate. Se observă că relația (1) estimează destul de corect cantitatea de glicol eliminată din sistem prin devolatilizare (fig. 5) și prin aceasta compoziția calculată a poliesterului aproximează satisfăcător pe aceea reală (fig. 3).

În concluzie, relațiile (1) — (9) permit calcule rapide și suficient de precise pentru scopurile practice, în cazul sistemelor în care se elimină glicolul nereacționat. În acest mod se pot prevedea desfășurarea reacției și proprietățile poliesterului pornind de la o anumită rețetură inițială, precum și problema inversă, deducerea compoziției inițiale a sistemului pentru a obține produși cu anumite caracteristici.

În ceea ce privește primul gen de probleme, este necesară cunoașterea a 3 parametri; deci, pe lîngă $E\mathrm{OH}_0$, cunoscut, și IA, determinat experimental, este necesară și valoarea lui $I\mathrm{OH}$, $\overline{M}_n$, α, sau $r_{\text{polim.}}$. Aceste mărimi se determină însă prin metode laborioase sau imprecise și nu sînt deci propice pentru a fi folosite la urmărirea desfășurării reacției.

O caracteristică importantă a poliesterilor pentru poliuretani, în unele cazuri cu valori impuse din considerente tehnologice, o constituie viscozitatea în topitură, η^{75}. Ea se determină ușor printr-o metodă fizică (rheoviscozimetrul Höppler), mai precisă și mai rapidă decît determinarea celorlalte mărimi menționate, și se pretează în mod deosebit ca parametru de proces, cu atît mai mult cu cît există și viscozimetre rotaționale de proces ce permit urmărirea continuă a viscozității sistemului.

Pentru aceasta, se poate corela experimental η cu una din caracteristicile dorite ale produsului ($I\mathrm{OH}$, $\overline{M}_n$, η_{sol}, η la alte temperaturi etc.) printr-o curbă de etalonare proprie sistemului studiat. În cazul poliadipaților de 1,4-butilenglicol s-a încercat corelarea firească dintre viscozitate și masa moleculară medie numerică $\overline{M}_n$, determinată prin VPO *(vapor pressure osmometry)*. Dependența obținută este exponențială și se liniarizează ușor prin logaritmare (fig. 6) pe tot intervalul de EOH studiat.

Această dreaptă experimentală este foarte utilă în calculul caracteristicilor sistemului cu relațiile (1) — (9). Reacția se urmărește pe parcurs prin determinări de IA și η^{75}; din curba $\overline{M}_n - \eta^{75}$ se determină grafic $\overline{M}_n$ și apoi din relația

$$\overline{M}_n = 112\,200/(IA + I\mathrm{OH}) \tag{10}$$

se calculează $I\mathrm{OH}$; cunoscînd r, IA și $I\mathrm{OH}$, se pot calcula orice parametri dorim. Deoarece corelarea $\overline{M}_n - \eta^{75}$ este foarte puternică și η^{75} se determină cu exactitate, valorile $I\mathrm{OH}$ din calcul s-au dovedit mai precise decît determinările chimice pe probe unicat.

Pentru poliesterificarea liniară a unui acid bibazic cu un glicol, cu eliminarea monomerilor nereacționați, se pot stabili relații de utilitate practică care să coreleze parametrii reacției ($E\mathrm{OH}_0$, α, β) cu caracteristicile produsului final (IA, $I\mathrm{OH}$, $E\mathrm{OH}$).

Scanned with OKEN Scanner

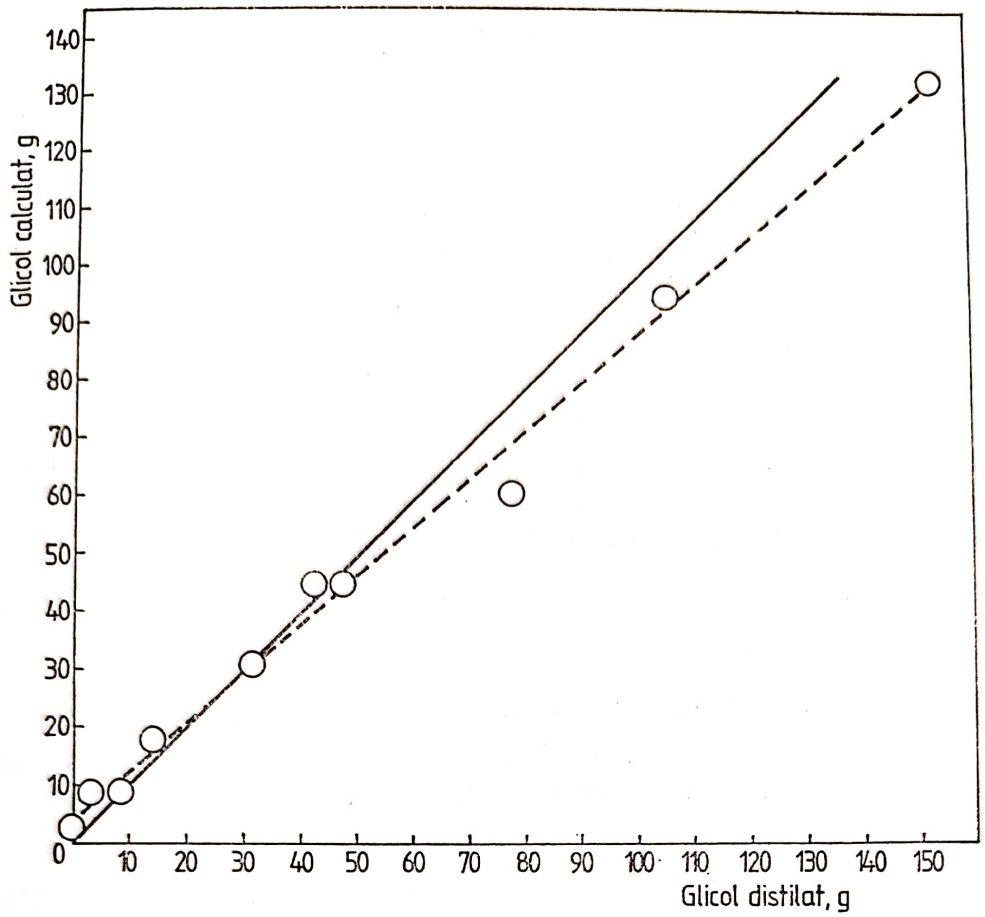


Fig. 5. — Corelația între cantitatea de glicol calculată și cea distilată.

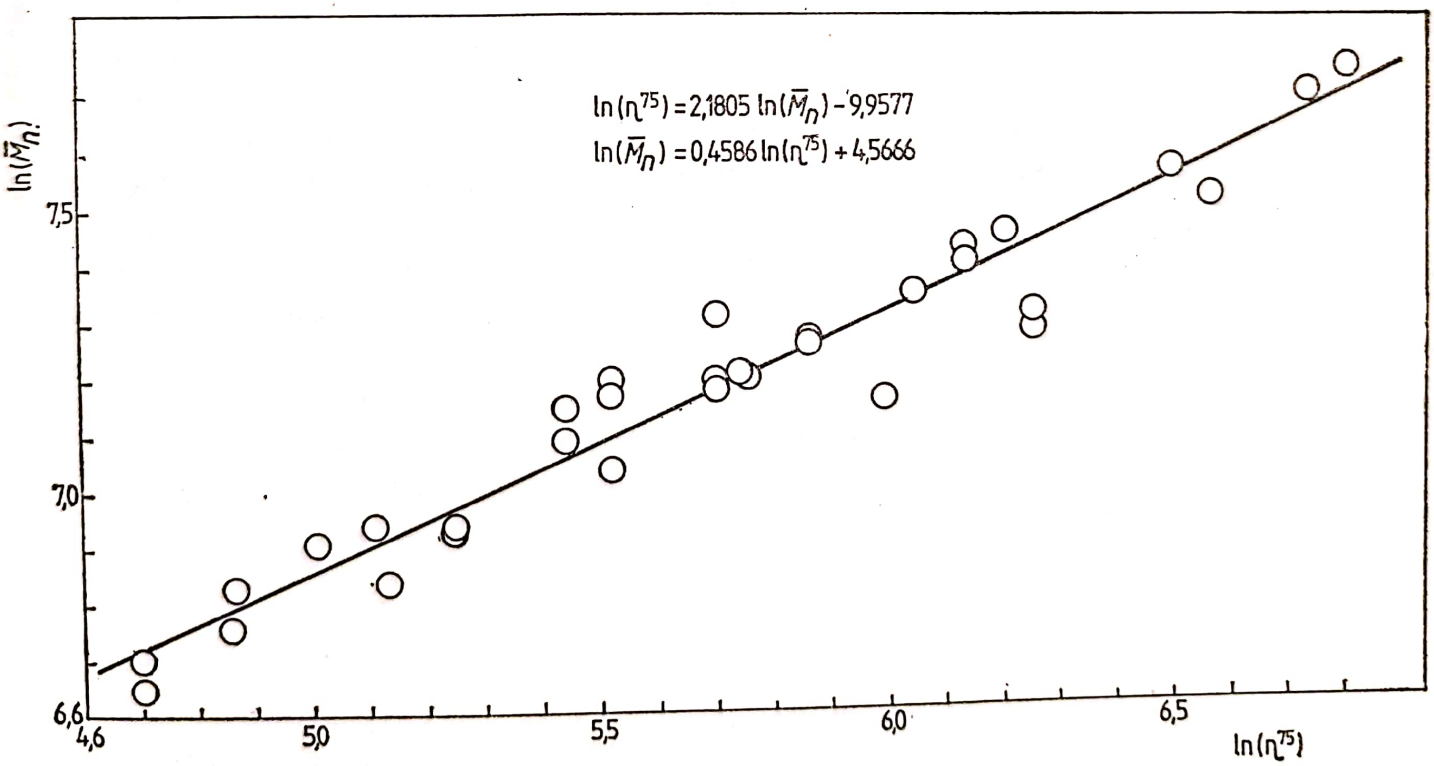


Fig. 6.— Corelația între viscozitatea (η^{75}) și masa moleculară ($\bar{M}_n$) a poliadipatului de 1,4-butilenglicol.

Scanned with OKEN Scanner

Corespondența între valorile calculate și cele experimentale este foarte bună în cazul esterificării catalitice în topitură a acidului adipic cu 1,4-butilenglicol.

Desfășurarea reacției poate fi urmărită prin determinarea variației indicelui de aciditate și a viscozității la 75°C, datorită corelației experimentale foarte bune între acestea.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, C. Sdrula, A.-M. Hintz, M. Pîrlog, „Poliesteri pentru poliuretani. Poliesteri liniari cu caracteristici impuse. I", în acest volum, p. 137.
2. L. C. Case, *J. Polym. Sci.*, **29**, *120*, 455 (1958).

Scanned with OKEN Scanner

ASPECTE PRIVIND MODELAREA PROPRIETĂȚILOR POLIESTERILOR PENTRU POLIURETANI *)

ELENA CEAUȘESCU, CONSTANȚA SDRULA, ANA-MARIA HINTZ,
M. PÎRLOG, LUCIA FIERĂSCU

Se știe că poliuretanii constituie o clasă relativ nouă de polimeri, care prin diversitatea lor structurală și de utilizare au impus apariția unor mari transformări la nivelul tehnicilor de prelucrare și chiar al clasificării compușilor macromoleculari.

Explicația acestei universalități în sinteza și exploatarea poliuretanilor trebuie căutată în mecanismul reacțiilor de formare și în structurile produselor obținute [1, 2].

Reacția principală de obținere a poliuretanului este în fapt o poliadiție clasică între o componentă izocianică (poliizocianatul) și una poliolică (componenta hidroxilică).

Datorită reactivității deosebite a funcțiunii NCO, care poate reacționa cu orice fel de H activ din sistem, reacția principală este întotdeauna însoțită de o serie de reacții secundare. Structura și proprietățile poliuretanilor rezultați pot fi reglate din chimismul reactanților principali (izocianatul și poliolul) și din echilibrul dintre aceste reacții secundare și cea principală, determinat de o serie întreagă de factori ce intervin în sistemul de formare: catalizatori, temperatură, aditivi.

În receptura de obținere a unui poliuretan, în general componenta poliolică intervine într-o proporție gravimetrică de aproape 50%, deci este de așteptat ca ea să aibă un rol determinant asupra proprietăților produsului.

Un poliuretan poate fi privit aproape ca un copolimer multibloc, alcătuit din blocuri de poliester unite între ele, prin legături uretanice sau înrudite, cu resturile izocianice. În funcție de structura și compoziția acestor blocuri, se pot prevedea anumite proprietăți ale poliuretanului.

*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 29—30 ianuarie 1982.

Scanned with OKEN Scanner

Drept componentă poliolică în chimia poliuretanilor se utilizează o gamă largă de compuși hidroxilici naturali (ulei de ricin, ulei de tal) sau sintetici (poliesteri, polieteri, rășini feno- și aminoplaste, rășini epoxi, policarbonați, polilactone, rășini alchidice modificate).

Componentele poliolice sînt în general produse mic moleculare sau oligomeri, care se caracterizează prin proprietățile lor fizico-chimice uzuale: formulă chimică de structură, densitate, presiune de vapori, călduri specifice etc.

Pentru a putea fi utilizate în sisteme poliuretanice, componentele poliolice trebuie să întrunească o serie de caracteristici necesare care se pot grupa astfel:

— *proprietăți generale*, referitoare la aspecte de bază ale poliolului: compoziție chimică (eter, ester, glicol, lactonă etc.), structură (liniar, ramificat, copolimer, amestec), indice de hidroxil (a cărui valoare numerică este indispensabilă pentru realizarea oricărei recepturi pentru poliuretani, respectiv pentru realizarea unui anumit raport NCO: OH = izocianat: poliol), indice de aciditate, umiditate (valori ce trebuie menținute cît mai mici sau în cantități controlabile, pentru a reduce sau modela corespunzător reacțiile secundare din mecanismul de formare a poliuretanilor);

— *proprietăți tehnologice*, cerute de o anumită tehnologie de formare sau de utilizare a poliuretanilor: viscozitatea (cu valori limitate de domeniul de lucru al aparaturii de șprițare în cazul poliuretanilor pentru spume, realizarea unui anumit conținut de substanță solidă în cazul poliesterilor pentru lacuri etc.), compatibilitatea componentei poliolice cu alți componenți ai recepturii de sinteză a poliuretanilor (compatibilitatea cu izocianatul, solubilitatea în solvenți specifici) ș.a.;

— *proprietăți specifice*, corespunzătoare diferitelor tipuri de componente poliolice (OH primar, OH secundar, viteză de hidroliză, conținut de halogen, grad de nesaturare etc.);

— *proprietăți speciale*, impuse de anumite domenii de utilizare (culoarea, viteza de cristalizare — elastomeri, punct de congelare — adezivi termoplastici etc.).

Utilizarea poliesterilor cu grupe terminale hidroxil drept componentă poliolică în reacția cu izocianatul datează de la începuturile industriei poliuretanilor, „Desmophen"-ul firmei Bayer fiind prima marcă înregistrată.

În prezent, deși handicapați de alți polioli în primul rînd prin preț, pe plan mondial continuă să se producă poliesteri pentru poliuretani cu cele mai diverse utilizări.

Dacă se compară între ele cîteva tipuri reprezentative de poliesteri pentru poliuretani cu diverse întrebuințări, se observă că în general diferențele se pot reduce numai la cîteva proprietăți mai importante (indice de aciditate, *IA*, indice

Scanned with OKEN Scanner

de hidroxil, *I*OH, masă moleculară medie numerică, $\overline{M}_n$, viscozitate, η, funcționalitate medie, $\bar{f}$) (tabelul 1). La acestea se adaugă și proprietăți specifice sau tehnologice impuse de condițiile utilizărilor ulterioare: stabilitate termică, oxidativă și hidrolitică, proprietăți electrice, ignifuge, colorabilitate, flexibilitate. Realizarea de poliesteri cu o anume combinație dorită de proprietăți constituie obiectivul cercetărilor din domeniul sintezei poliesterilor pentru poliuretani.

Tabelul 1

Poliesteri tipici pentru poliuretani

Nr. crt.	Caracteristică \ Poliester	1	2	3	4	5
1	Materii prime	AA DEG	AA NG, TMP	AA, AF 1,3BG, HT	AA, AF TMP	AF TMP
2	Structură	liniar	slab ramificat	ramificat	puternic ramificat	puternic ramificat
3	Funcționalitate	2,0	3,0	~4	~6	~10
4	Masă moleculară	2900	1850	1350	900	2300
5	*I*OH, mg KOH/g	40±5	90±5	165±10	370±20	260±10
6	*IA*, mg KOH/g	max.2	max.2	max.4	max. 4	max. 4
7	Umiditate, %	max.0,15	max.0,15	max. 0,15	max.0,15	max. 0,15
8	Punct de congelare, °C	−10	+6	−	+21	−
9	Punct de inflamabilitate, °C	min. 200	min.130	min.200	min.105	min.200
10	Densitate, $g \cdot cm^{-3}$	1,19	1,10	1,12	1,18	1,17
11	Viscozitate, la 75°C, cP	1100	1600	800	2500−−4000	1750 (în soluție)
12	Utilizare	elastomeri, spume moi, adezivi	spume semimoi, lacuri	lacuri, spume semitari	spume rigide, lacuri	lacuri

Pornind de la premisa poliesterilor saturați simpli, nemodificați, obținuți prin procedeul curent al poliesterificării directe în topitură, proprietățile produșilor rezultați pot fi modelate în principiu acționînd pe trei căi, și anume: natura chimică a componentelor, condițiile de sinteză folosite și prelucrarea ulterioară a poliesterului.

Scanned with OKEN Scanner

În cele ce urmează vom prezenta numai aspecte calitative, întrucît cele cantitative constituie obiectul altor lucrări.

Ca în orice reacție, natura chimică a reactanților are o influență majoră asupra cineticii poliesterificării [3, 4] și mai ales asupra caracteristicilor produsului finit [1, 5, 6].

Poliesterii folosiți drept componentă poliolică pentru poliuretani se obțin în majoritatea cazurilor prin reacția de esterificare directă a unui acid bibazic sau derivat al său, cu un compus di- și/sau polihidroxilic.

Cei mai folosiți sînt acizii dicarboxilici alifatici ca acizii adipic și sebacic. Principalele lor caracteristici rezidă din existența lanțului hidrocarbonat liniar lung, care conferă poliesterului, și prin aceasta și poliuretanului rezultat, flexibilitate mărită și punct de congelare scăzut. De asemenea, numărul atomilor de carbon din catenă joacă un rol important în posibilitățile de ciclizare prin decarboxilare parțială; din acest punct de vedere acidul azelaic (C_9) este superior acidului adipic (C_6) și acidului sebacic (C_{10}), care pot forma cicluri stabile de 5, respectiv 9 atomi.

Introducerea de nuclee aromatice în catenă mărește rigiditatea acesteia și rezistența la oxidare și hidroliză, întrucît are loc o împiedicare sterică a agenților cu acțiune hidrolitică asupra legăturii esterice. Aceasta explică, pe lîngă costul lor mai scăzut, folosirea curentă a acizilor aromatici de tipul acizilor ftalici. La sinteza poliesterilor pentru poliuretani cu utilizări speciale (caracteristici electrice deosebite) se mai folosesc în cantități mici acizii benzilidendicarboxilic, tetrahidronaftalendicarboxilic și 4,4′-benzofenondicarboxilic.

Pe lîngă acizii dicarboxilici sau anhidridele lor ca atare, se utilizează derivații funcționali respectivi cu halogen sau fosfor, care conferă rezistență crescută la oxidare termică și la hidroliză. Acești compuși specifici pentru ignifugare (anhidridă clorendică, derivatul analog cu brom, anhidridă tetraclorftalică, anhidridă tetrabromftalică) prezintă avantajul că se introduc chimic în poliesteri în timpul sintezei, spre deosebire de aditivii clasici care sînt aditivi de compoundare. De menționat că pentru structurile norbornilice, cele mai utilizate, eficiența compușilor cu brom este de trei ori mai mare decît a celor cu clor.

Dacă componenta acidă este întrucîtva limitată, în sensul că la scară industrială se folosește un număr relativ restrîns de derivați dicarboxilici, în sinteza poliesterilor saturați pentru poliuretani avem la dispoziție o gamă largă de produși organici de bază, care pot servi drept componentă hidroxilică, oferind mari posibilități de modelare a proprietăților poliesterilor.

Diolii simpli, ca etilen-, 1,3-propilen-, 1,4-butilenglicol, prezintă reactivități similare și dau catene poliesterice liniare, cu o flexibilitate excelentă și tendință apreciabilă de cristalizare. Poliesterii pe bază de dioli foarte scurți vor avea

Scanned with OKEN Scanner

o densitate mărită a legăturilor —O—CO— față de cele —C—C— (deci forțe de atracție intermoleculare mai mari), ceea ce explică nu numai tendința de cristalizare mărită, ci și rezistența mai scăzută la solvenți polari și compatibilitate mai proastă cu solvenții hidrocarbonați. Catenele metilenice prea lungi (mai mari de C_8) diminuează considerabil proprietățile specifice ale poliesterilor, astfel că în practică nu se folosesc glicoli mai mari ca 1,6-hexandiol.

Diolii ramificați, datorită grupelor laterale care împiedică asocierile moleculare și asigură protecția sterică a legăturilor esterice, conferă poliesterilor rezistență sporită la degradare termică, oxidativă și hidrolitică, asociate cu tendință de cristalizare redusă și rezistență mare la solvenți. Efectul este deosebit în cazul neopentilglicolului, datorită structurii sale cu un atom de carbon cuaternar.

Diolii cu punți eterice, de tipul polialchilglicolilor, conduc la poliesteri flexibili, cu rezistență la hidroliză, cu viscozitate și grad de cristalinitate reduse, dar cu rezistență la oxidare și termică diminuată. Pentru a beneficia de rezistența chimică specifică legăturii eterice, dar și de o stabilitate termică și oxidativă corespunzătoare se pot folosi glicoli aromatici cu punți eterice, de tipul aducților bisfenolului A cu alchilenoxizi.

Obținerea poliesterilor neliniari se realizează în general prin folosirea polioliilor și nu a acizilor policarboxilici. Spre deosebire de poliolii cu funcționalitate mai mare de trei, triolii ca glicerina, trimetilolpropanul, trimetiloletanul, 1,2,6-hexantriolul prezintă avantajul că se pot introduce în sistem în cantități apreciabile (pericolul de gelifiere este mai diminuat), fiind permis lucrul la grade de avansare mai mari ale reacției. Principalele diferențe între acești trioli se datoresc în special diferențelor de reactivitate între hidroxilul primar și hidroxilul secundar. Astfel, trimetilolpropanul și trimetiloletanul conținînd numai funcțiuni OH primare cu reactivități egale, dau polimeri mai scurți și mai ramificați. Structura de neopentil a acestora oferă produselor o excelentă stabilitate chimică și termică, precum și o colorabilitate mărită (cu coloranți de dispersie) și o bună compatibilitate cu solvenții. Compușii care conțin și OH secundar, ca glicerina și 1,2,6-hexantriolul, datorită tendinței de reacție cu precădere a OH-ului primar, dau poliesteri mai puțin ramificați, cu mase moleculare mari și proprietățile aferente (elasticitate, flexibilitate bună la temperaturi joase, dar rezistență chimică scăzută).

Utilizarea compușilor hidroxilici cu funcționalitate mai mare, pentru a mări cantitatea de componentă acidă din poliester, are ca efect o creștere a flexibilității acestuia cu toată ramificarea avansată, realizîndu-se astfel o combinație de proprietăți, elasticitate-duritate, esențială în special în industria lacurilor. În plus, apariția punctelor de ramificare de ordin superior duce la o îmbunătățire a rezistenței la acțiunea majorității factorilor destructivi.

Scanned with OKEN Scanner

Monomerii hidroxilici cu halogen în moleculă, care permit introducerea de pînă la 30% halogen în poliester, acționează nu numai ca niște ignifuganți reactivi, ci măresc și rezistența la hidroliză și intemperii. Efectul este mai pronunțat în cazul compușilor cu Br, care sînt însă mai scumpi. Se preferă în general structuri neopentilice sau aromatice. În același scop se folosesc și derivați alcoxilați ai acizilor polifosforici, fosforos și fosfonic.

Efectele conjugate, datorate folosirii unor perechi acid-glicol sau amestecuri de acizi și/sau glicoli sînt în general mai greu de prevăzut. Desigur însă, că situațiile simple, ca de exemplu folosirea unui amestec de doi glicoli liniari pentru scăderea tendinței de cristalizare, pot fi ușor de explicat prin micșorarea regularității structurale a catenei.

O altă cale pentru modelarea proprietăților poliesterilor o constituie condițiile de sinteză [7].

Dintre procedeele de poliesterificare cunoscute, la obținerea poliesterilor pentru poliuretani se folosește aproape în exclusivitate procedeul de esterificare directă în topitură, cu avantajele și dezavantajele sale.

Referitor numai la influența asupra proprietăților produsului final, metoda de policondensare în topitură (bloc, masă) conduce la poliesteri cu o dispersie a maselor moleculare mai mare (față de procedeul de policondensare la interfață) și un conținut mai mic de compuși ciclici și subprodusi ai reacțiilor intramoleculare (față de procedeul de policondensare în soluție).

Tehnologia propriu-zisă constă în încălzirea și omogenizarea reactanților în atmosferă de gaz inert, în condiții de reacție din ce în ce mai energice (temperatură mai ridicată și vid progresiv) pentru a facilita eliminarea produsului mic molecular (apa) și deplasarea echilibrului în sensul formării poliesterului.

Alegerea adecvată a condițiilor de reacție într-un sistem dat determină caracteristicile fizico-chimice ale poliesterilor rezultați, impuse de diferitele lor domenii de utilizare.

Pentru a obține poliesteri cu grupe finale hidroxil, folosiți drept componentă hidroxilică în reacția de formare a poliuretanilor, este necesară utilizarea în receptura inițială a unui exces de funcțiuni OH, respectiv un raport molar hidroxil: carboxil supraunitar. În cazul poliesterilor liniari simpli, acest exces împreună cu gradul de avansare a reacției, determină integral proprietățile produselor obținute. Mărirea raportului hidroxil : carboxil provoacă creșterea indicelui de hidroxil și scăderea viscozității, respectiv a masei moleculare (fig. 1).

Variațiile maselor moleculare cu conversia (gradul de avansare a reacției urmărit prin *IA*) sînt cu atît mai semnificative, cu cît excesul de hidroxil în receptura inițială este mai mic, deci lucrul la valori *E*OH mai mari oferă avantajul unui control facil al masei moleculare (fig. 2).

Scanned with OKEN Scanner

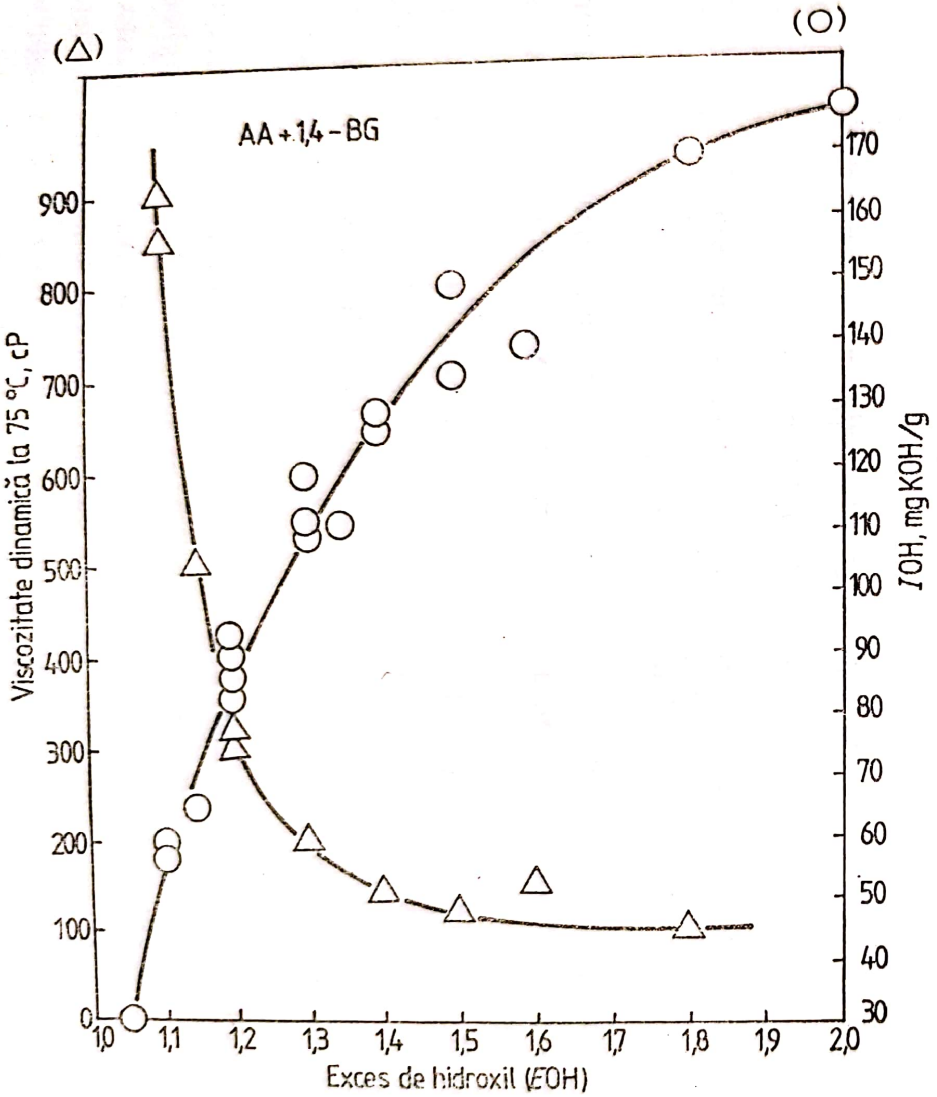


Fig. 1. — Dependența viscozității și indicelui de hidroxil de excesul de hidroxil.

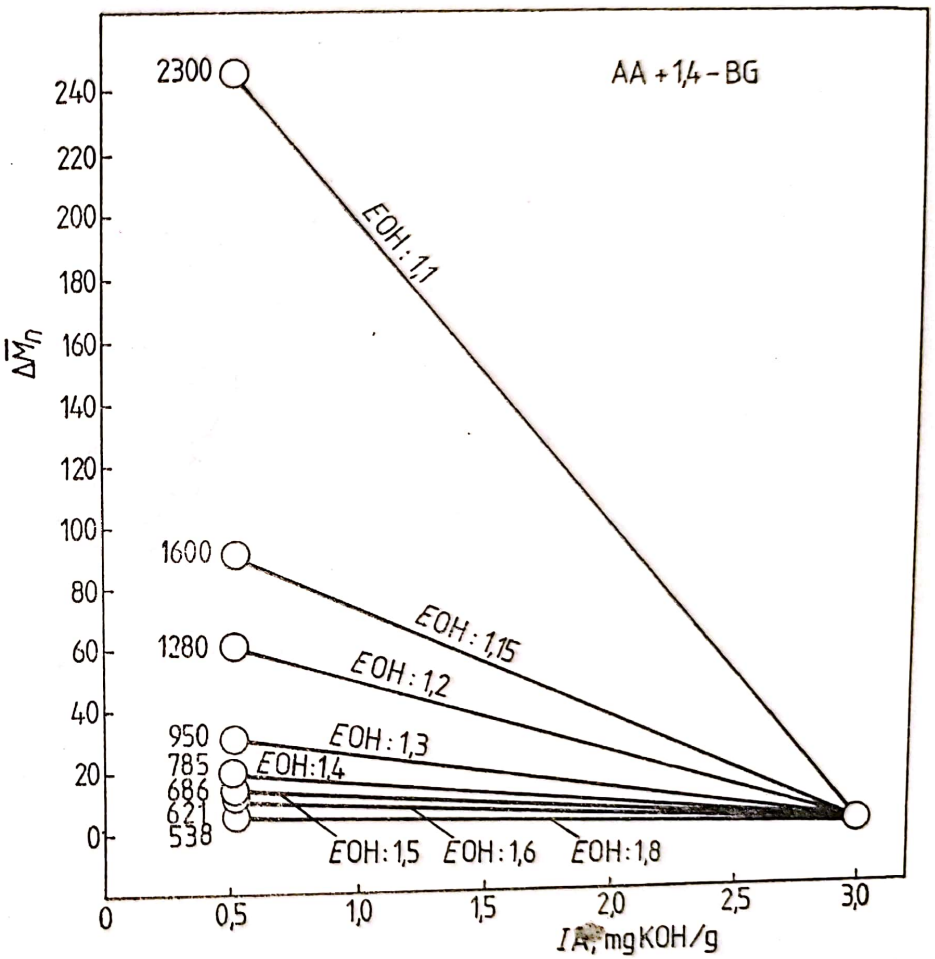


Fig. 2. — Variația masei moleculare cu conversia la diferite excese de hidroxil.

Scanned with OKEN Scanner

Compoziția poliesterului final diferă însă în general de compoziția inițială ca urmare a eliminării sau pierderilor de component volatil (glicol), prin antrenare cu apa eliminată și prin devolatilizare (fig. 3).

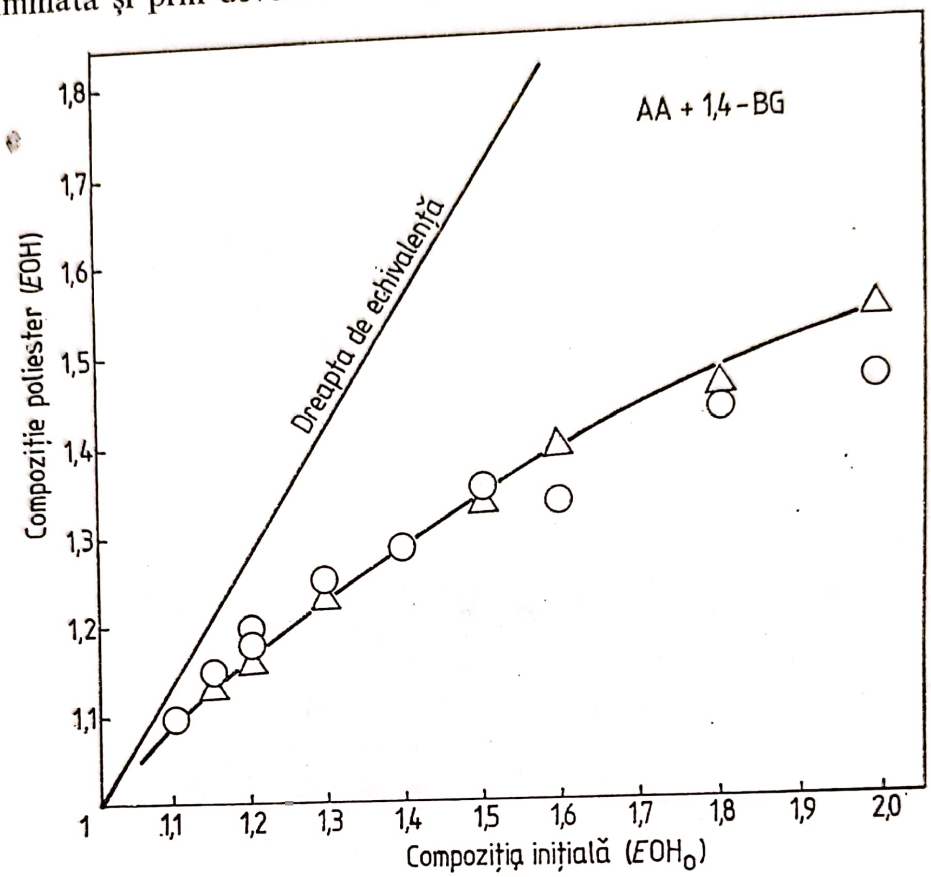


Fig. 3. — Dependența compoziției poliesterului de compoziția amestecului de reacție.
△ valori calculate; ○ valori experimentale.

Fenomenul prezintă importanță deosebită în cazul unui amestec de comonomeri (amestec de glicoli), ca urmare a pierderii preferențiale a monomerului cu volatilitate mai ridicată (fig. 4).

Raportul real dintre cei doi glicoli determină multe dintre proprietățile poliesterului final. De exemplu, pentru sistemul acid adipic (AA)—1,4-butilenglicol (BG) — etilenglicol (EG), viscozitatea crește și conținutul de hidroxil scade cu mărirea conținutului de 1,4-butilenglicol din poliester, adică a raportului 1,4-butilenglicol: etilenglicol (fig. 5).

După cum s-a mai menționat, amestecurile de glicoli pot da efecte fie cumulative, fie sinergetice. Pentru sistemul acid adipic — 1,4-butilenglicol — etilenglicol discutat anterior se observă, de exemplu, existența unei zone de concentrație eutectică, în care poliesterul este lichid deși produșii bazați pe glicolii simpli, 1,4-butilenglicol sau etilenglicol, sînt ceruri. Fenomenul nu se observă în cazul altor sisteme cum ar fi acid adipic, dietilenglicol (DEG), etilenglicol (fig. 6).

Scanned with OKEN Scanner

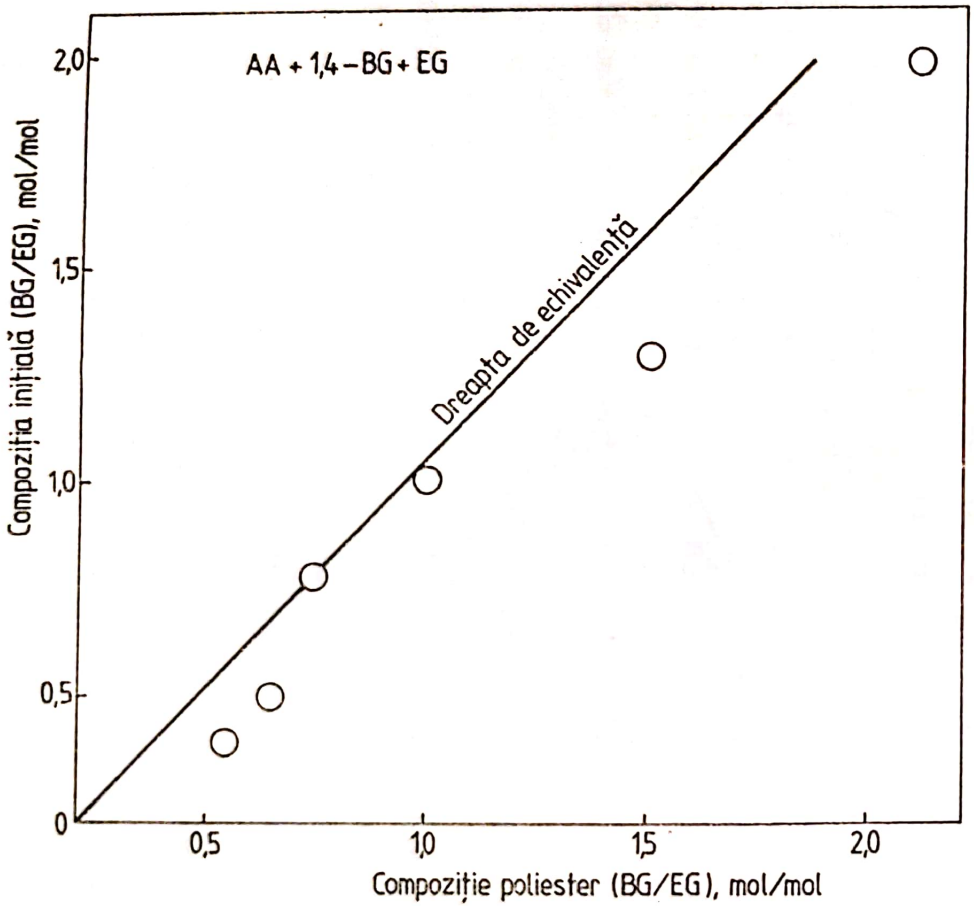


Fig. 4. — Dependența raportului între comonomerii din poliester funcție de raportul acestora în amestecul inițial de reacție.

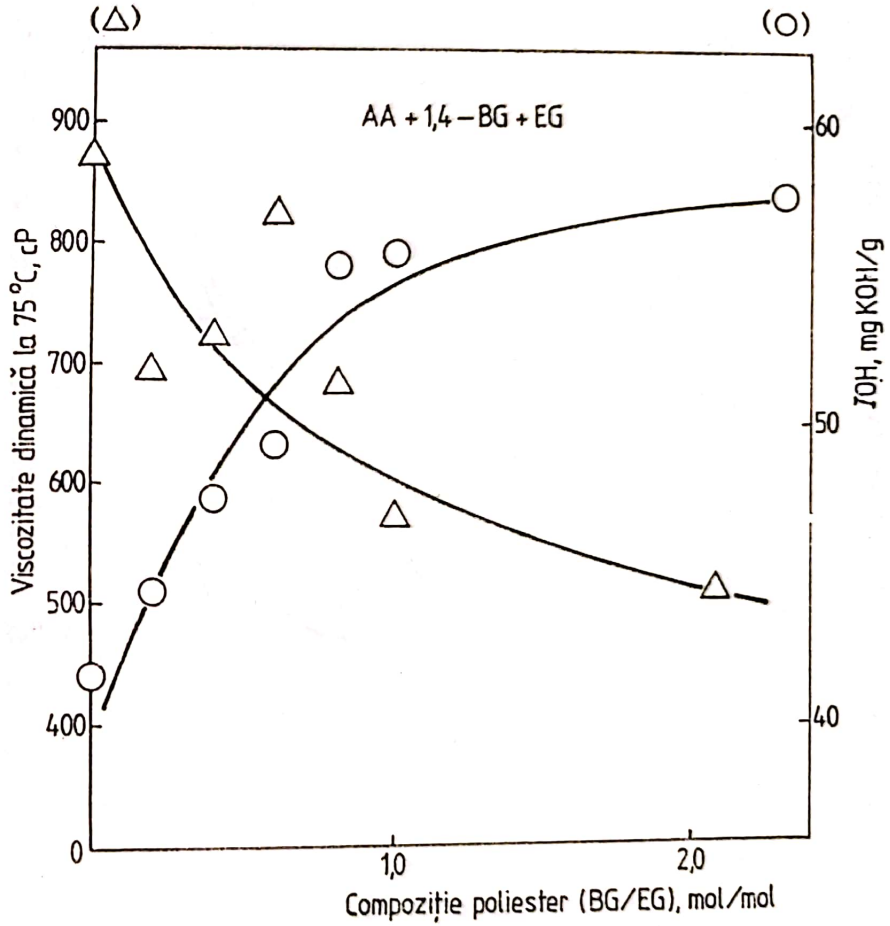


Fig. 5. — Variația viscozității și indicelui de hidroxil ale poliesterilor în funcție de compoziția acestora.

Scanned with OKEN Scanner

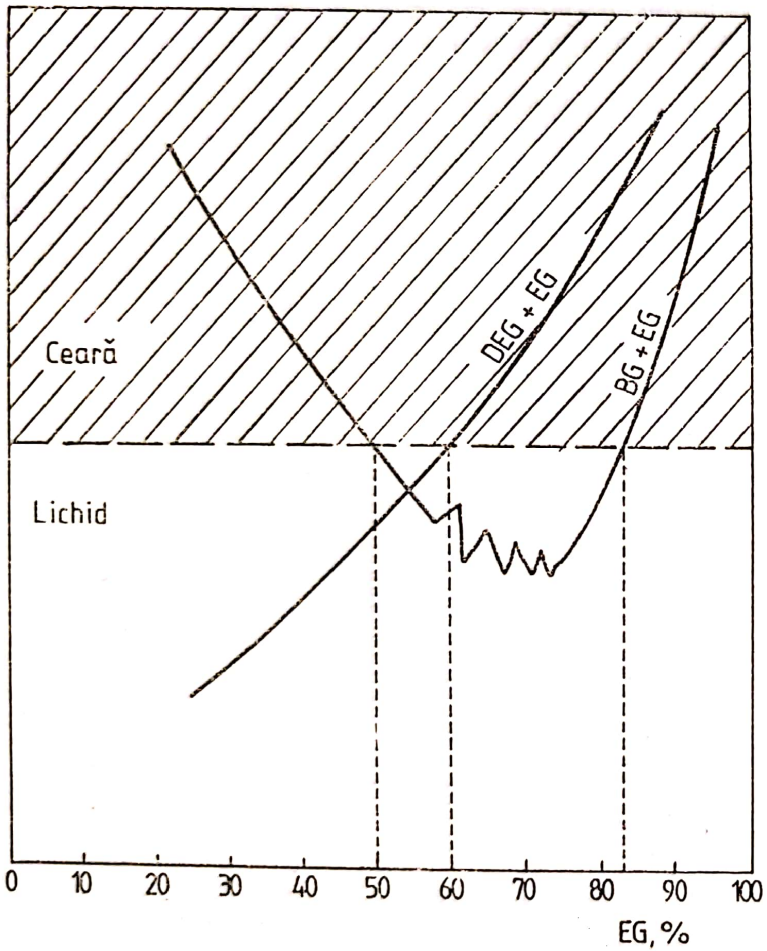


Fig. 6. — Efectul compoziției amestecului de glicol asupra aspectului poliesterilor.

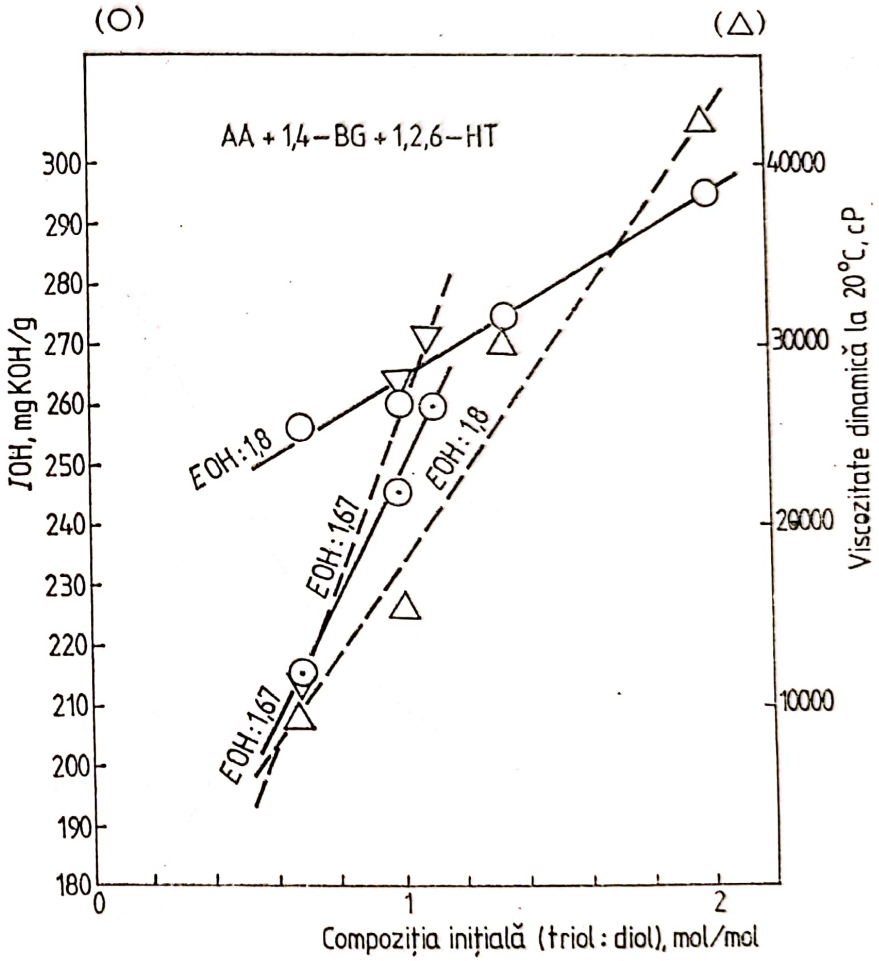


Fig. 7. — Variația indicelui de hidroxil și viscozității poliesterilor în funcție de compoziția inițială.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul poliesterilor ramificaţi, este de maximă importanţă alegerea raportului molar triol: diol. Creşterea conţinutului de triol conduce la polimeri mai ramificaţi, cu viscozităţi şi indici de hidroxil mai ridicaţi (fig. 7).

Referitor la temperatura de reacţie, domeniul optim de temperatură este limitat, la partea inferioară de scăderea vitezei de reacţie, iar la partea superioară de favorizarea reacţiilor secundare cum sînt cele de formare a poliglicolilor şi esterilor ciclici şi de piroliză a monomerilor, cu efecte nedorite asupra proprietăţilor. După cum este de aşteptat, mărirea temperaturii conduce la creşterea viscozităţii şi masei moleculare, precum şi la scăderea indicelui de hidroxil (fig. 8). Acest lucru se explică nu numai prin creşterea vitezei de reacţie, ci şi prin scăderea raportului OH: COOH efectiv, ca urmare a accentuării pierderilor de glicol prin volatilizare (fig. 9). Evident, toate aceste efecte sînt mai pronunţate în cazul sistemelor neliniare.

Utilizarea catalizatorilor de esterificare, care se impune în general în sinteza poliesterilor liniari, nu modifică proprietăţile de bază ale produşilor obţinuţi (*IA*, *IOH*, viscozitate etc.), dar trebuie avut în vedere efectul catalizatorului rezidual prin prisma reacţiei ulterioare cu izocianatul şi a stabilităţii la hidroliză şi oxidare. Rolul acestor catalizatori este cel obişnuit, de mărire a vitezei de reacţie, pentru a permite atingerea de grade mari de avansare a reacţiei, în perioade convenabile de timp. Pentru a reduce însă la minim cantitatea de catalizator prezentă în masa de reacţie, se poate folosi tehnica introducerii sale pe parcursul reacţiei (fig. 10).

Proprietăţile produsului final pot fi puternic afectate de existenţa unei etape finale de devolatilizare. În condiţii obişnuite, fără devolatilizare, compoziţia sistemului variază foarte puţin pe parcursul reacţiei (prin pierderi de volatile), fapt confirmat de buna concordanţă între valorile experimentale şi cele calculate pornind de la rectura iniţială (fig. 11). Introducînd devolatilizarea prin distilarea glicolilor nereacţionaţi, se modifică esenţial raportul OH: COOH din poliesterul final, cu efectele menţionate.

A treia cale de modificare a proprietăţilor poliesterilor o constituie prelucrarea ulterioară a acestora [8].

Proprietăţile poliesterului rezultat direct din procesul de fabricaţie pot fi modificate, într-o măsură mai mare sau mai mică, prin tratamente speciale. De obicei însă caracteristicile de bază urmărite în procesul de modelare sînt mai puţin afectate, aceste tratamente fiind cerute în special din considerente particulare ale consumatorilor şi de multe ori efectuate chiar de către aceştia, şi nu de furnizorul de poliol.

Dintre problemele uzuale se pot menţiona omogenizarea, aditivarea, condiţionarea şi finisarea.

Datorită folosirii în cazul producerii poliesterilor, în exclusivitate a procedeelor discontinue, apare în practică problema amestecării unor şarje diferite. Reproductibilitatea experimentală a proceselor de policondensare este însă în general

Scanned with OKEN Scanner

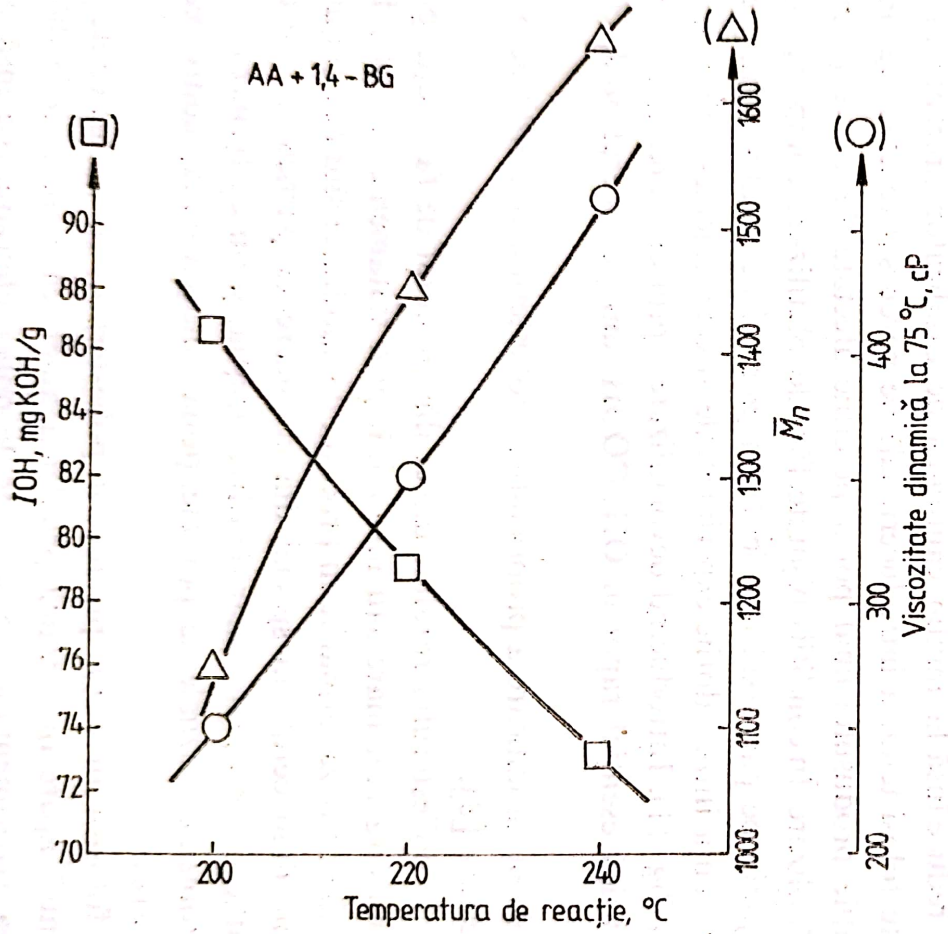


Fig. 8. — Dependența indicelui de hidroxil, viscozității și masei moleculare a poliesterilor de temperatura de reacție.

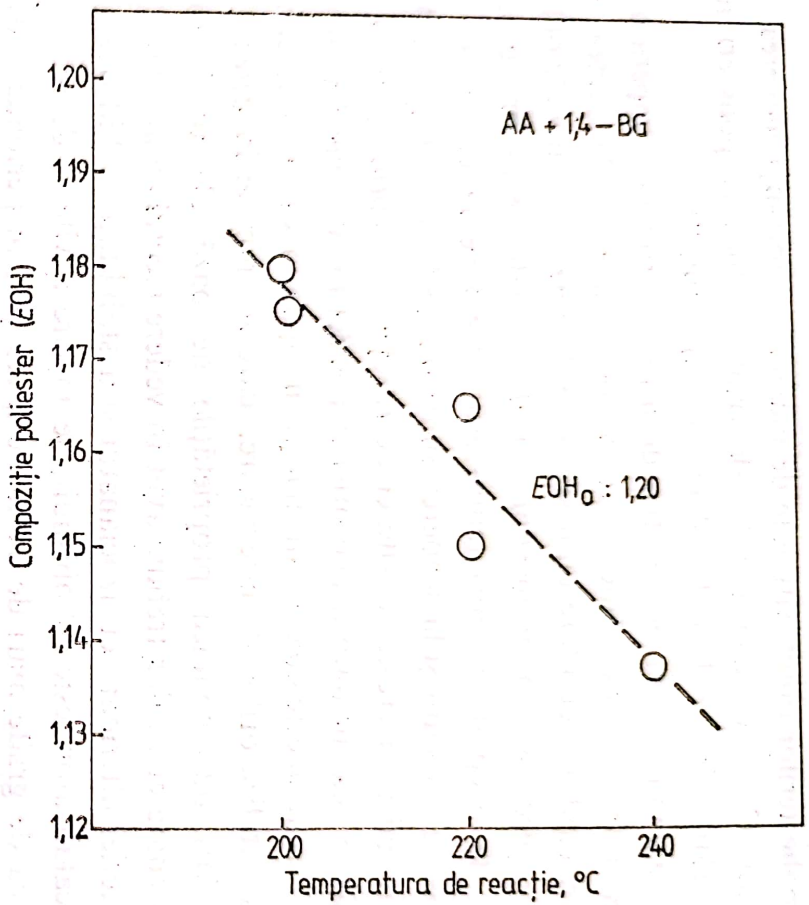


Fig. 9. — Dependența compoziției polies terului de temperatura de reacție.

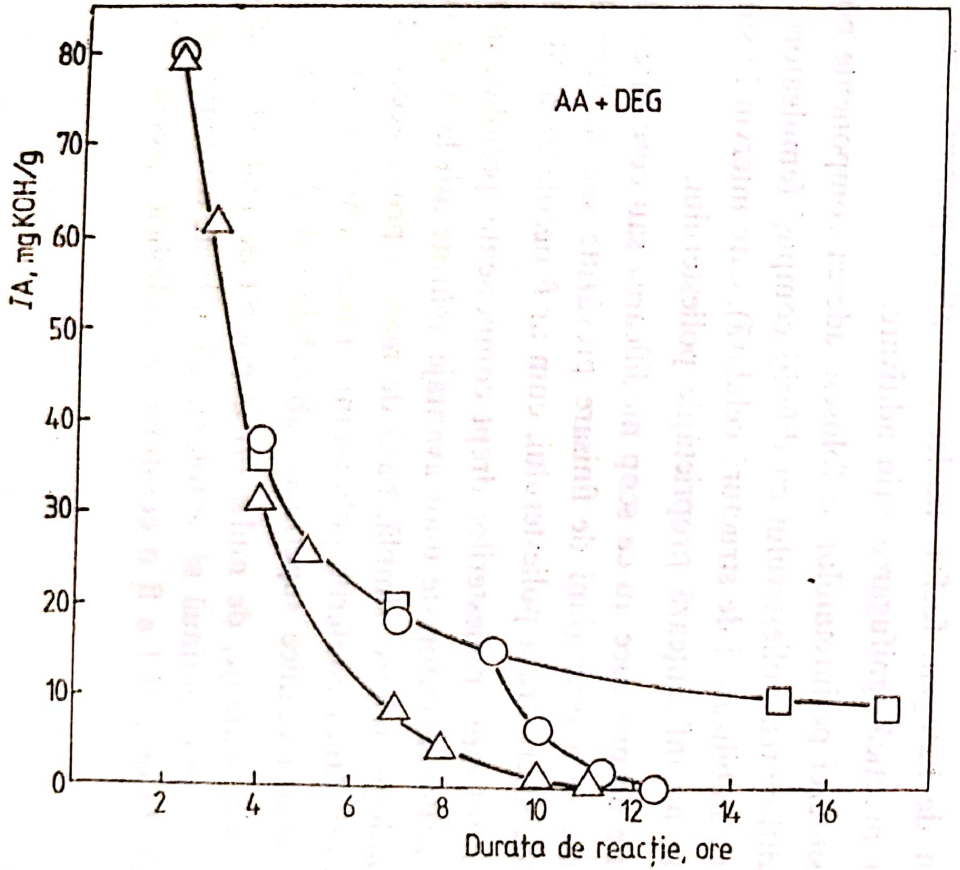


Fig. 10. — Variația indicelui de aciditate în timp, în absența catalizatorului, cu catalizator adăugat inițial și cu catalizator adăugat pe parcurs.
○ catalizator pe parcurs; △ catalizator inițial; □ necatalizat.

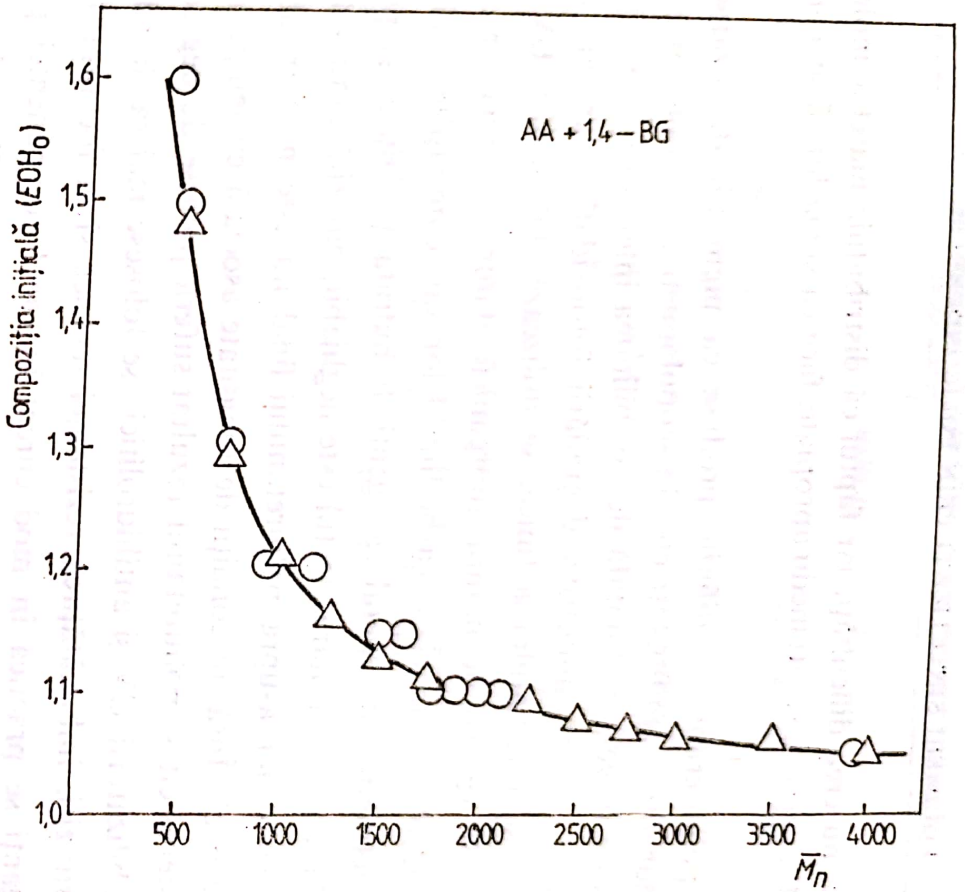


Fig. 11. — Variația masei moleculare a poliesterului funcție de compoziția amestecului de reacție. Concordanța valorilor calculate cu valorile experimentale.
△ valori calculate; ○ valori experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

suficientă pentru a nu crea dificultăți, iar faptul că distribuțiile maselor moleculare sînt normale (tip Flory) și cu valori medii apropiate, face ca suma lor să se comporte asemănător.

Aditivarea poliesterilor cu diferite produse ca pigmenți, stabilizatori UV, stabilizatori antihidrolitici, ignifuganți etc., în scopul ameliorării anumitor comportări ale acestora, este în general limitată de posibilitatea interferării în reacția ulterioară cu izocianatul. Astfel, împotriva degradării fotooxidative care are loc sub influența oxigenului și a radiațiilor actinice, se utilizează stabilizatori UV și pigmenți de protecție, în special de natură anorganică, datorită inerției lor chimice. Stabilizatorii antihidrolitici din clasa carbodiimidelor sau compușilor litici au un efect moderat, ei acționînd în general ca agenți deshidratanți. Din acest punct de vedere, asupra poliesterului ca atare efectul este neglijabil, datorită cantităților mici de stabilizator utilizate, iar asupra poliuretanului final nu este necesar, absorbția de apă fiind foarte mică. Însă, în condiții de umiditate asociată cu temperatură ridicată, atît poliesterul cît și poliuretanul rezultat suferă procese de degradare hidrolitică. Dacă stabilizatorii UV și antihidrolitici se folosesc mai rar la aditivarea poliesterilor propriu-ziși, îmbunătățirea rezistenței termice și la foc prin aditivare cu diferiți ignifuganți se practică în mod curent în cazul componentei poliolice. Deși ignifugarea reactivă, prin introducerea, în timpul sintezei poliesterilor, de monomer cu conținut de halogen, fosfor, nuclee aromatice, prezintă unele avantaje, se preferă însă în practică ignifugarea prin aditivare.

În practica sintezei poliuretanilor se folosesc adesea componente poliesterice, obținute prin condiționarea poliesterului cu diferiți compuși (emulgatori, extenderi de lanț, catalizatori, stabilizatori de structură celulară), care intervin în sinteza poliuretanului dar care nu influențează proprietățile poliesterului.

În fine, o serie de procedee au ca scop modificarea sau corectarea caracteristicilor unor produse prin operațiuni de finisare prevăzute sau nu tehnologic, dar impuse de utilizarea ulterioară a poliesterului, cum ar fi decolorarea, filtrarea.

În concluzie, utilizarea poliesterilor drept componentă poliolică în reacția de formare a poliuretanilor se datorește unor avantaje apărute atît la nivel de sinteză a produselor (tehnologie relativ simplă, bază de materii prime accesibilă), cît mai ales la nivelul proprietăților conferite poliuretanului (rezistență la oxidare și intemperii, proprietăți fizico-mecanice superioare, absorbție redusă de apă etc.).

Datorită acestor avantaje, de multe ori imposibil de realizat cu alte componente poliolice, poliesterii continuă să se folosească în toate domeniile chimiei poliuretanilor, dovedindu-se astfel a fi o componentă poliolică „veche", dar nu „învechită".

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. J. H. SAUNDERS, K. C. FRISCH, „High Polymers", vol. 16, „Polyurethanes", New York, Interscience Publishers, 1962, 1964.
2. R. BECKER, „Polyurethanes", VEB, Leipzig, 1973.
3. D. H. SOLOMON, „Kinetics and Mechanism of Polymerization", vol. 3, New York, Dekker, 1972.
4. A. FRADET, E. MARÉCHAL, „Advances in Polymer Science", vol. 43, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg, 1982.
5. K. UEBERREITER, V. H. KARL, A. ALTMEYER, *Eur. Polym. J.*, **14**, 1045 (1978).
6. J. A., SCHNEIDER, R. G. PEWS, J. D. HERRING, *Amer. Chem. Soc., Div. Org. Coatings Plast. Chem.*, Pap, 29, *9*, 382 (1969).
7. C. SIMIONESCU, V. BULACOVSKI, „Tratat de chimia compușilor macromoleculari", vol. 3, „Policondensarea", Edit. didactică și pedagogică, București, 1976.
8. S. HORUN, „Aditivi pentru prelucrarea polimerilor", Edit. tehnică, București, 1978.

Scanned with OKEN Scanner

UTILIZAREA BISFENOLULUI A DIPROPOXILAT LA OBȚINEREA DE SPUME POLIURETANICE RIGIDE PE BAZĂ DE POLIESTERI *)

ELENA CEAUȘESCU, CONSTANȚA SDRULA, M. PÎRLOG,
ANA-MARIA HINTZ, LUCIA FIERĂSCU, N. LUCACIU,
MARIA PĂTRU, LINA CORNEA

Se știe că pentru obținerea spumelor poliuretanice rigide se utilizează componente poliolice (polieter sau poliester) cu un conținut mare de hidroxil (indice de hidroxil peste 300 mgKOH/g) a căror structură neliniară asigură spumei rezistență mecanică la compresiune și stabilitate dimensională corespunzătoare [1].

Rigiditatea moleculară excesivă a componentei poliolice are însă efecte secundare nedorite din punctul de vedere al producătorului și beneficiarului: mărirea viscozității sistemului de spumare, creșterea friabilității spumelor rezultate, apariția unor fenomene de incompatibilitate între componenți etc.

Pentru a atenua aceste influențe, în cazul sistemelor pe bază de polieteri, se poate introduce în rețeptură o cantitate de 5 pînă la maximum 15% diol alifatic, valoare ce nu poate fi însă depășită, deoarece scade rezistența la compresiune. Diolii alifatici se folosesc în special în cazul polieterilor puternic ramificați, bazați pe compuși polihidroxilici cu peste 5 funcțiuni OH/moleculă (sorbită, zaharoză, glucoză etc.), pentru a micșora viscozitatea componentei poliolice și friabilitatea spumelor rigide rezultate.

O soluție mult mai bună o constituie însă folosirea bisfenolului A dipropoxilat (aduct al bisfenolului A cu propilenoxidul), a cărui utilizare în cazul polieterilor îmbină elasticitatea mărită conferită de compușii diolici cu rigiditatea structurii aromatice datorată nucleului bisfenolic [2].

Conform datelor de literatură [3], bisfenolul A se poate introduce în componenta poliolică în cantități pînă la 60%, conferind rezistență sporită la șoc, stabili-

*) Lucrare prezentată la Microsimpozionul Internațional de „Policondensare", Budapesta, 12—15 aprilie 1983.

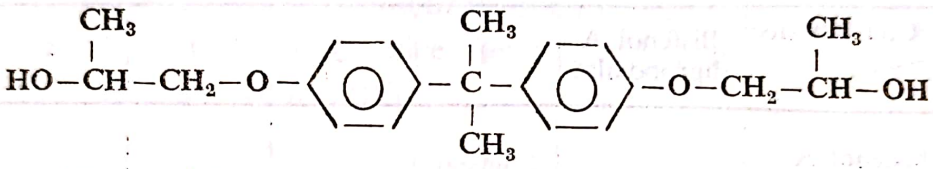
Scanned with OKEN Scanner

tate dimensională, friabilitate redusă, rezistență termică și la foc îmbunătățită, atît pentru spumele de densitate medie cît și, mai ales, pentru cele de densitate mare. În plus, se obține o compatibilitate cu toate componentele și o creștere a reactivității sistemului, conducînd la spume nefriabile, fără colaps.

Se cunosc și alți derivați similari ai bisfenolului A, cum ar fi aducții superiori cu propilenoxidul (8—9 moli propilenoxid/mol bisfenol A) sau aductul cu etilenoxidul, dar aceștia sînt utilizați cu precădere în spumele semirigide, semiflexibile, sau chiar cele izocianurice (PIR), avînd flexibilități mai mari.

Lucrarea de față își propune să studieze efectul bisfenolului A dipropoxilat asupra proprietăților spumelor poliuretanice rigide pe bază de poliesteri.

Bisfenolul A dipropoxilat, ca aduct al bisfenolului A cu 2 moli de propilenoxid, corespunde unei formule aproximative:



cu un conținut de maximum 0,2% fenol liber (puritate 99,4%), sau, altfel spus, un compus dihidroxilic cu indexul de hidroxil 9,8 ± 0,05% și masa moleculară echivalentă $M = 344$ (tabelul 1).

Tabelul 1

Bisfenol A dipropoxilat. Caracteristici fizico-chimice

Caracteristici	
Aspect	solid alb-gălbui
Punct de topire, °C	60 ÷ 62
Conținut de hidroxil, %	9,75 ÷ 9,85
Viscozitate dinamică în topitură, la 75°C, cP	300—330
Conținut în fenol liber, maxim, %	0,2
Masă moleculară	344

S-au studiat modificările proprietăților fizico-mecanice cu conținutul de bisfenol A dipropoxilat pentru spumele poliuretanice rigide obținute din două tipuri de componentă poliolică poliesterică: cu bisfenol A dipropoxilat legat chimic în poliester sau pur și simplu în amestec fizic cu acesta.

Scanned with OKEN Scanner

Componenta poliolică pe bază de poliester și bisfenol A dipropoxilat

În realizarea amestecului fizic de poliester cu diferite cantități de bisfenol A dipropoxilat s-a utilizat un poliadipat de dietilenglicol și trimetilolpropan cu caracteristici tipice pentru folosirea sa drept componentă poliolică pentru spume poliuretanice rigide (tabelul 2). Acest poliester puternic ramificat a fost obținut prin poliesterificare directă în topitură, după o tehnologie bine pusă la punct (exces de hidroxil = 2,55, triol/diol = 2, temperatură = 200 °C, presiune min. = 20 mmHg, timp = 13 ore). Principalele caracteristici fizico-chimice ale componentelor poliolice obținute sînt redate tot în tabelul 2.

Tabelul 2

Componente poliolice pe bază de bisfenol A dipropoxilat și poliester ramificat

Cod amestec / Caracteristică	Bisfenol A dipropoxilat	1	2	3	4	5
Conținut în bisfenol A dipropoxilat, %	99	0	5	10	20	30
Indice de aciditate, (*IA*), mgKOH/g experimental [1]	0,48	3,34	3,8	3,03	2,83	2,35
calculat [2]	—	—	3,2	3,05	2,77	2,48
Indice de hidroxil (*IOH*), mgKOH/g experimental [4]	319	430,7	430,3	416,5	407,5	399,5
calculat [2]	—	—	425,1	419,5	408,4	397,2
Indice de saponificare (*IS*), mgKOH/g experimental [5]	—	344,6	343,2	323,3	283,9	244,8
calculat [2]	0	—	327,4	310,1	275,7	241,2
Viscozitate dinamică la 20°C(η), cP [6]	—	19 200	21 600	24 000	34 000	54 000
Viscozitate dinamică la 75°C(η),cP experimental [6]	300	280	280	278	290	290
calculat [3]	—	—	281	282	284	286
Masă moleculară medie numerică ($\overline{M}_n$) experimental [7]	—	526	489	490	482	470
calculat [3]	351,7	—	513,3	501,1	478,6	458
Funcționalitate medie numerică ($\overline{f}$) calculat [8]	2,13	4,04	3,75	3,64	3,4	3,35
Umiditate, % [9]	0,10	0,16	0,12	0,18	0,13	0,12

[1] conform TGL 28245; [2] cu relația $P = W_1P_1 + W_2P_2$, unde P—caracteristica amestecului iar P_1, P_2—caracteristicile componenților, W_1, W_2—fracțiile de greutate ale componenților; [3] cu relația $1/P = W_1/P_1 + W_2/P_2$; [4] conform TGL 28248/02; [5] conform STAS 3831-1978; [6] conform STAS 5780-1980, TGL 0—53015; [7] prin VPO; [8] cu relația: $\overline{f} = \overline{M}_n \cdot IOH/56\,000$; [9] conform STAS 7041-1970, TGL 20006/01.

Scanned with OKEN Scanner

Amestecurile au fost realizate prin agitare la 80°C, pînă cînd două determinări succesive, la interval de 2 ore, au dat aceeaşi valoare pentru viscozitatea dinamică la 20°C. Omogenitatea sistemelor este confirmată şi prin concordanţa valorilor experimentale cu cele calculate pentru majoritatea proprietăţilor aditive.

Poliesteri pe bază de bisfenol A dipropoxilat

Introducerea bisfenolului A dipropoxilat direct în compoziţia poliesterului este posibilă datorită caracterului său de compus dihidroxilic.

Pentru a putea aprecia cantitativ modul în care bisfenolul A dipropoxilat intră în compoziţie, s-a efectuat mai întîi un studiu sumar al reactivităţii sale faţă de acidul adipic, în prezenţa dietilenglicolului. Poliadipaţii de dietilenglicol şi bisfenol A dipropoxilat (tabelul 3), sintetizaţi după o tehnologie pusă la punct pentru poliesterii pentru spume poliuretanice flexibile, fiind produşi liniari, permit cu uşurinţă unele aprecieri comparative.

Tabelul 3

Poliesteri liniari pe bază de bisfenol A dipropoxilat

Caracteristică \ Cod poliester	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6
Conţinut în bisfenol A dipropoxilat, %						
experimental [1]	0	10	25,8	40	50	60
calculat [2]	—	10,1	26,1	46,2	57,1	79,9
Indice de aciditate (*IA*), mgKOH/g [3]	3,4	2,8	3,8	1,1	4,4	1,3
Indice de hidroxil (*IOH*), mgKOH/g						
experimental [4]	159	130	126	139	158	107
calculat [2]	—	130,3	125,8	146,9	169,5	136,5
Durata de reacţie, ore	12	15	17	11	14	12
Viscozitate dinamică la 25°C (η), cP [5]	900	1530	5200	15 000	24 000	150 000
Masă moleculară medie numerică ($\overline{M}_n$)						
prin VPO	—	851	860	820	712	927
din grupe terminale	692	845	865	800	690	1035
Exces de funcţiuni OH în receptură, mol/mol (1/*r*)		1,30	1,33	1,47	1,62	1,55

[1] din receptură; [2] conform relaţiilor: $I = IOH - IA = 112200\,(1 - r)/(112r + W_{BB})$, $W_{BB} = 112200 - r\,(112I + 112200)/I = (238\ BFP + 104\ AA/r)/(AA/r)$, $G = 112\ AA + W_{BB}AA/r$, $BFP = (W_{BB} - 104)/238 \cdot (AA/r) = 344\ BFP/G$,
unde AA — moli acid adipic, BFP — moli bisfenol A dipropoxilat, W_{BB} — rest dietilenglicol (ţinînd cont de fragmentul care se elimină), G — greutatea totală a sistemului; [3] conform TGL 28245; [4] conform TGL 28248/02; [5] conform STAS 5780-1980, TGL 0—53015.

Scanned with OKEN Scanner

Se observă în primul rînd, la același ordin de mărime al maselor moleculare, o creștere puternică a viscozității poliesterului cu creșterea conținutului de bisfenol A dipropoxilat înglobat. Acest fapt confirmă efectul puternic de rigidizare a catenelor datorat structurii bisfenolice, preponderent față de efectul de flexibilizare a punților eterice.

Din punctul de vedere al cineticii de reacție, nu se constată diferențe apreciabile între vitezele de reacție ale celor doi dioli. În schimb, dacă se aplică relațiile de calcul cunoscute pentru policondensarea liniară, se constată că acestea își pierd puterea de previziune pe măsură ce conținutul de bisfenol A dipropoxilat crește. Fenomenul trebuie atribuit mai degrabă pierderilor de glicol volatil, cu atît mai greu de controlat cu cît diferențele de volatilitate sînt mai mari și cu cît cantitățile sînt mai mici și viscozitatea sistemului mai mare. Pentru a compensa parțial aceste pierderi și pentru a evita obținerea unor mase moleculare prea ridicate, s-a realizat o mărire progresivă a excesului de hidroxil din rețetă cu creșterea conținutului de bisfenol A dipropoxilat.

Acest set de experimentări pe sisteme liniare arată că bisfenolul A dipropoxilat poate substitui în rețete dietilenglicolul, fără modificări cinetice importante, mai ales dacă nu se depășește concentrația de 40% bisfenol A dipropoxilat în poliester.

Drept urmare, s-au sintetizat o serie de poliesteri ramificați, pe bază de acid adipic, dietilenglicol, trimetilolpropan și bisfenol A dipropoxilat, folosindu-se aceeași tehnologie ca pentru poliesterul utilizat în cazul seriei de amestecuri fizice. Poliesterii obținuți (tabelul 4) se situează practic în același domeniu al maselor moleculare,

Tabelul 4

Poliesteri ramificați pe bază de bisfenol A dipropoxilat

Caracteristică \ Cod poliester	Bisfenol A dipropoxilat	6	7	8	9	10
Conținut în bisfenol A dipropoxilat, % [1]	99	0	5	10	20	30
Indice de aciditate (*IA*), mgKOH/g [2]	0,48	1,9	1,76	3,30	2,64	2,8
Indice de hidroxil (*IOH*), mgKOH/g [3]	319	490,9	452	441	399	418,5
Viscozitate dinamică la 25°C (η), cP [4]	—	5800	9600	12 000	25 000	55 500
Viscozitate dinamică la 75°C (η), cP [4]	300	240	270	290	460	660
Masă moleculară medie numerică ($\overline{M}_n$) [5]	351,7	424	445	501	440	400
Umiditate, % [6]	0,10	0,15	0,15	0,09	0,10	0,12

[1] din rețetă; [2] conform TGL 28245; [3] conform TGL 28248/02; [4] conform STAS 5780-1980, TGL 0—53015; [5] prin VPO; [6] conform STAS 7041-1970, TGL 2006/01.

Scanned with OKEN Scanner

indicelui de hidroxil, funcționalității, umidității ș.a. cu omologii lor din seria realizată prin amestec fizic (tabelul 2), ceea ce facilitează comparația între sistemele poliuretanice derivate.

Formulări de sisteme poliuretanice pentru spume rigide pe bază de componente poliolice cu conținut de bisfenol A dipropoxilat

Componentele poliolice cu bisfenol A dipropoxilat corespunzătoare celor două serii de experimentări (tabelele 2 și 4) au fost testate într-o rețeptură tipică de obținere a spumelor poliuretanice rigide:

— poliol	100 g
— emulgator siliconic L-5350	1,5 g
— catalizator trietilamină (TEA)	1,4 g
— agent de expandare F-11	10 ÷ 35 g
— indice de izocianat (MDI)	110

amestecarea componentelor făcîndu-se prin agitare timp de 15 secunde cu un agitator turbină, iar reacția desfășurîndu-se la temperatura mediului ambiant.

În aceste condiții s-au obținut timpi tehnologici similari pentru toate probele efectuate (timp de cremare circa 30 s, timp de fir circa 50 s, timp de creștere circa 65 s), precum și un conținut mediu de celule închise variind între 85 și 90%.

Deoarece majoritatea caracteristicilor fizico-mecanice ale unui material expandat depind esențial de densitatea sa, pentru fiecare tip de componentă poliolică s-au efectuat cîte 5 probe de spumare, pe aceeași rețeptură dar cu cantități crescătoare de freon: 10—20—25—30—35 g. În acest mod, s-au obținut epruvete de 5 densități diferite pentru aceeași componentă poliolică. Reprezentîndu-se grafic valorile caracteristicilor fizico-mecanice în funcție de densitate, s-au putut interpola, pentru fiecare test, valorile corespunzătoare densității de 40 $kg \cdot cm^{-3}$. Aceste valori sînt date în tabelul 5.

Analiza datelor prezentate în tabelele 4 și 5 arată în general o influență slabă a bisfenolului A dipropoxilat din componenta poliolică asupra proprietăților finale ale spumei poliuretanice. Se constată o ușoară îmbunătățire a rezistenței mecanice (compresiune, încovoiere, forfecare) și o variație anormală a friabilității și stabilității dimensionale, dar acestea nu pot fi considerate semnificative.

Explicația trebuie căutată în faptul că toate componentele poliolice studiate sînt similare funcțional și cu mase moleculare mici, astfel că poliuretanii rezultați au practic aceeași densitate de legături rigide uretanice. De asemenea, spre deosebire de polieteri, poliesterii în structura poliuretanilor joacă rolul unor segmente tot

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5

Spume poliuretanice rigide pe bază de componente poliolice poliesterice cu bisfenol A dipropoxilat

Caracteristică \ Probă	Spumă cu densitatea 40 kg·cm^{-3} pe bază de componenta poliolică nr.									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Conținut în bisfenol A dipropoxilat în componenta poliolică, %	0	5	10	20	30	0	5	10	20	30
Legarea bisfenolului A dipropoxilat în componenta poliolică	—	fizic	fizic	fizic	fizic	—	chimic	chimic	chimic	chimic
Conținut celule închise, %	85	81	88,5	88	91,5	86,5	89,5	87	92	90,5
Rezistența la compresiune, la deformație 10%, kgf·cm^{-2}	2,15	2,20	2,05	2,20	1,94	2,15	2,10	2,10	2,40	2,25
Rezistență la încovoiere, kgf·cm^{-2}	3,85	6,00	4,50	5,00	4,80	3,80	3,80	3,90	4,50	4,20
Săgeata maximă la încovoiere, mm	12,2	13,8	15,1	16,4	19,8	12,6	13,9	15,9	16,4	17,5
Rezistență la forfecare, kgf·cm^{-2}	1,55	1,90	2,00	2,50	2,30	1,70	1,75	1,80	1,75	1,85
Stabilitate dimensională, 24 ore la 70°C, % vol.	−0,5	−0,3	+0,1	—	−1,5	+0,5	+1,0	+0,25	+0,65	−0,25
Indice de friabilitate, %·min^{-1}	17	19	25	24	23	19	19	23	18	20

Scanned with OKEN Scanner

rigide, iar rigidizarea lor suplimentară nu poate avea efecte notabile decît la valori foarte mari.

Se observă însă unele deosebiri de comportament în ceea ce privește cele două serii de componente poliolice. În cazul spumelor cu conținut inițial de bisfenol A dipropoxilat liber, predomină efectul de extender de lanț: o scădere a rezistenței la compresiune și o creștere a rezistenței la încovoiere, forfecare, abraziune, deci în ansamblu o elasticitate mai mare.

Bisfenolul A dipropoxilat legat chimic, avînd ca unic efect rigidizarea suplimentară a componentei poliolice, conduce la o serie de spume poliuretanice mai rezistente la compresiune dar mai puțin elastice și mai friabile.

Bisfenolul A dipropoxilat prezintă o reactivitate moderată în reacția de esterificare directă, comparabilă cu cea a diolilor eterici uzuali. Ca urmare, el poate substitui dietilenglicolul în reacția cu acidul adipic fără modificări importante ale cineticii de reacție.

Viscozitatea poliesterului crește puternic cu cantitatea de bisfenol A dipropoxilat introdusă în lanț. Aceasta limitează utilizarea drept componentă poliolică pentru spume poliuretanice rigide.

Introducerea în rețeptură, de bisfenol A dipropoxilat pînă la 30% față de componenta poliolică, nu modifică sensibil proprietățile fizico-mecanice ale spumelor poliuretanice rigide de densitate medie obținute.

BIBLIOGRAFIE

1. J. H. Saunders, K. C. Frisch, „Polyurethanes. Chemistry and Technology" Part. I: „Chemistry", Interscience, New York, 1964.
2. Brevet RO. no. 79852.
3. Brevet U.S.A. no. 3795636 (1974).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul IV

POLIMERI MODIFICAȚI

Scanned with OKEN Scanner

MODIFICAREA CAUCIUCULUI POLIIZOPRENIC ÎN VEDEREA ÎMBUNĂTĂȚIRII CARACTERISTICILOR SALE ÎN AMESTECURI

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER

Cauciucul poliizoprenic, prin omologul său natural, este probabil unul din primii polimeri care a fost supus procesului de modificare în vederea obținerii unor caracteristici îmbunătățite. Astfel, încă în fazele de pionerat ale industriei prelucrătoare s-a putut constata că în anumite condiții sulful are capacitatea de a îmbunătăți în mod sensibil proprietățile fizico-mecanice ale cauciucului natural, așa încît vulcanizarea cu sulf poate fi socotită primul și poate cel mai important proces de modificare chimică a poliizoprenului. Odată cu dezvoltarea impetuoasă a industriei de anvelope și a articolelor tehnice din cauciuc, în care poliizoprenul atît natural cît și sintetic ocupă o pondere însemnată, modificarea devine din ce în ce mai răspîndită incluzînd atît procesele fizice cît și cele chimice. Privind prin prisma acestor necesități practice, modificarea chimică este procesul în urma căruia prin diferite mijloace chimice sînt schimbate într-un sens dorit caracteristicile fizico-chimice ale cauciucului fără a afecta în mod sensibil entitatea macromoleculară a polimerului.

În funcție de domeniile de aplicabilitate,există în momentul de față o multitudine de procese de modificare chimică și un număr foarte mare de modificatori care și-au găsit o largă utilizare practică.

În afara metodelor de modificare generale, aplicabile atît cauciucului natural cît și celui sintetic, în ultima vreme, odată cu introducerea pe scară din ce în ce mai largă a poliizoprenului obținut prin polimerizare cu catalizatori Ziegler-Natta, a apărut necesitatea elaborării unor procedee de modificare specifice. Aceasta se datorește faptului că deși similar cu cauciucul natural din punctul de vedere al structurii, poliizoprenul sintetic prezintă o serie de particularități în prelucrare care determină atît unele avantaje cît și dezavantaje. Dintre dezavantajele cele mai importante ale cauciucului poliizoprenic, trebuie considerată în primul rînd rezistența scăzută a amestecurilor în stare crudă, fapt care îngreunează o serie de operații

Scanned with OKEN Scanner

tehnologice, ca de exemplu asamblarea compleurilor, a anvelopelor și uneori alimentarea calandrelor și a extruderului [1].

În explicarea acestei diferențe de proprietăți, deocamdată nu există o unanimitate de păreri. După unii autori diferențele s-ar datora existenței în cauciucul natural a unor grupe polare de natură proteică [2—5]. În sprijinul acestei ipoteze pleda faptul că introducerea oxidului de zinc în amestecurile crude conduce la o creștere însemnată a rezistenței în cazul cauciucului natural (de 3—4 ori), dar nu are nici o influență asupra amestecurilor în stare crudă pe bază de poliizopren sintetic [3, 6]. Deși mulți autori consideră că rolul grupelor polare l-ar avea compușii de natură proteică din cauciucul natural, s-a constatat că rezistența în stare crudă nu se modifică prin adăugarea la cauciucul sintetic a produșilor de extracție din cauciucul natural [7, 8]. Studiile comparative ale proprietăților fizico-chimice ale cauciucului natural și poliizoprenic au relevat că diferențele de rezistență a amestecurilor în stare crudă pot fi datorate unor deosebiri și în ceea ce privește microstructura, conținutul și natura gelului, valoarea masei moleculare [8—10].

În ceea ce privește modalitățile practice de îmbunătățire a rezistenței amestecurilor în stare crudă, importanță practică au căpătat compoundarea cu polimeri cu structură cristalină mai avansată și modificarea chimică.

Compoundare

Prin folosirea polietilenei de joasă presiune și a polipropilenei, s-au observat ameliorări sensibile ale rezistenței în stare crudă a amestecurilor. Astfel, prin introducerea a 3 p. gr. polietilenă la 100 p. cauciuc rezistența în stare crudă crește de 7 ori [11]. Cauciucurile poliizoprenice modificate cu polietilenă de joasă densitate se pot folosi la confecționarea anvelopelor de autocamioane de construcție radială [12]. Dezavantajul acestei metode constă în necesitatea pregătirii amestecurilor la temperaturi relativ ridicate (140°C pentru polietilenă, 180°C pentru polipropilenă) la care devine semnificativă destrucția termică a polimerului [13].

În calitate de agent de compoundare poate fi folosit și cauciucul etilen-propilen-dienic. Una din condițiile care se pune este ca în copolimerul EPD unitățile structurale etilenice să fie în proporție de 70—80% mol. și să existe alternanțe suficient de mari de blocuri polietilenice [13]. Un inconvenient major al acestor compounduri, care limitează folosirea lor la anvelopele de autocamion, constă în valoarea mare a pierderilor în hysterezis a vulcanizatelor [14].

În același context de folosire pentru compoundare a unor polimeri se înscriu și încercările cu *trans*-polipentenamer, un elastomer relativ nou care prezintă valori ridicate ale rezistenței amestecurilor în stare crudă [1].

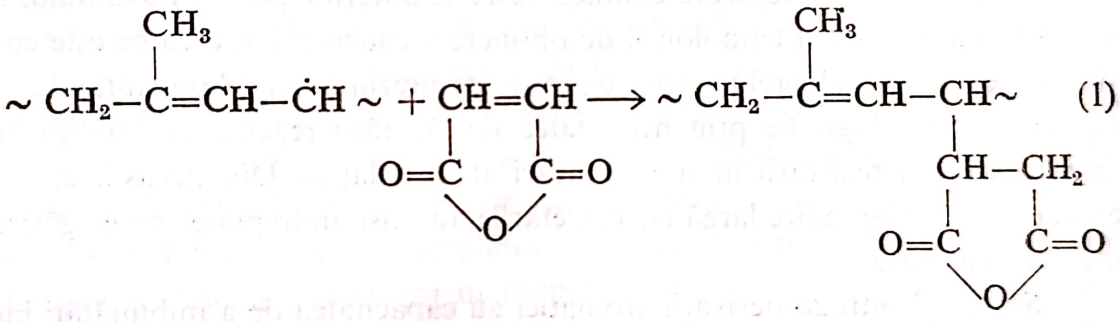
Scanned with OKEN Scanner

Modificarea chimică

Procedeul modificării chimice este în momentul de faţă nu numai cel mai studiat dar şi cel mai folosit. Încercarea de clasificare a procedeelor de modificare chimică folosite în scopul obţinerii unui poliizopren cu rezistenţă ridicată a amestecurilor în stare crudă, evidenţiază că acestea se deosebesc după modalitatea de realizare a modificării şi după natura agentului de modificare.

În ceea ce priveşte modul de realizare a modificării, se remarcă tendinţa de a conduce reacţia chimică din etapa de obţinere a cauciucului în aşa fel, încît să se evite complicarea recepturilor şi a regimurilor de amestecare la prepararea amestecurilor. În această direcţie au fost încercaţi o serie de compuşi organici.

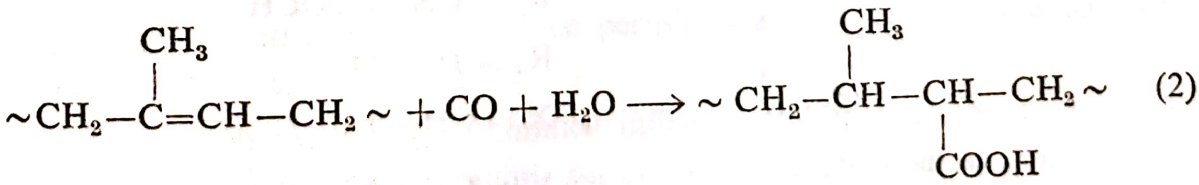
Dintre derivaţii etilenici cei mai folosiţi se remarcă anhidrida maleică. Modificarea în soluţie, utilizînd în calitate de modificator anhidrida maleică, poate fi realizată fie în prezenţa unor iniţiatori, fie termic. A fost încercată de asemenea modificarea mecano-chimică în timpul prelucrării cauciucului [15—17]. Reacţia de adiţie a anhidridei maleice la poliizopren are loc în prezenţa iniţiatorilor radicalici la 100—150°C [18]:



(1)

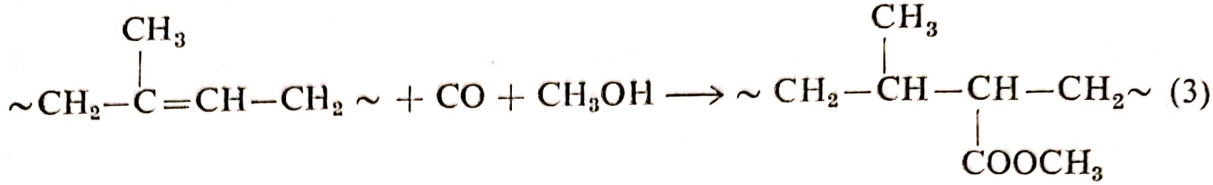
Termic, reacţia se conduce la 180—240°C după un mecanism incomplet elucidat. O particularitate a acestui procedeu constă în desfăşurarea paralelă a reacţiei de gelifiere. Au fost propuse mai multe procedee de prevenire a acestui fenomen nedorit [19].

Un alt procedeu de introducere a unor grupe funcţionale are la bază reacţiile de hidrocarboxilare şi hidrocarbometoxilare a olefinelor. Grupele carboxilice sînt inserate în catena polimeră conform reacţiei:



(2)

Dacă în locul apei se folosește metanol, se grefează grupele esterice:

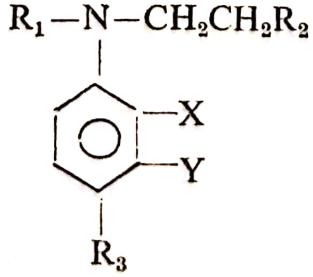


$$\sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim + CO + CH_3OH \longrightarrow \sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{CH}}-\underset{COOCH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2\sim \quad (3)$$

Reacția este condusă la 140—160°C și 250 atm folosind drept catalizator un sistem omogen: carbonil de cobalt-piridină. Au fost studiate atît proprietățile fizico-chimice ale polimerului cît și caracteristicile visco-elastice și fizico-mecanice ale amestecurilor în stare crudă și vulcanizată, avînd la bază diferite proporții de cauciuc modificat. Prin acest procedeu s-a evidențiat posibilitatea creșterii rezistenței în stare crudă dar se constată și unele dezavantaje cum sînt degradarea polimerului și complexitatea procesului [20, 21]. Alte procedee propun modificarea catenei polimere prin introducerea grupelor ciclocarbonate și a halogenului. Introducerea acestora se realizează în soluție de poliizopren prin reacție de adiție electrofilă folosind glicerolciclocarbonat (GK). În calitate de donor de particule nucleofile se folosesc compuși care conțin halogen cu valență pozitivă, rezultatele cele mai bune obținîndu-se prin folosirea bromacetamidei [22].

Procedeele de modificare chimică descrise anterior prezintă avantajul realizării reacției chiar în cadrul tehnologiei de obținere a cauciucului, ceea ce este comod din punctul de vedere al prelucrătorului. Acestea prezintă însă dezavantajul complicării procesului tehnologic fie prin necesitatea desfășurării reacției în condiții deosebite, fie prin aceea a realizării unor modificări ale instalației. Din această cauză ele nu au cunoscut o răspîndire largă iar cercetările au fost îndreptate spre găsirea altor metode mai eficace.

Se știe că nitrozo-derivații aromatici au capacitatea de a îmbunătăți indicatorii fizico-mecanici ai vulcanizatelor. Din marea varietate de compuși nitrozo, cel mai mult se folosesc N-4-dinitrozo-N-metilanilina cunoscută sub denumirea comercială de „elastopar" sau „Nitrozan K", N-2-metil-2-nitropropil-4-nitrozoanilina cunoscută sub denumirea comercială de MNNA sau „nitrol", precum și *para*-nitrozodifenilamina (PNDFA) [12, 23—25]. Pe lîngă aceste substanțe care au căpătat o răspîndire mai largă, au fost încercați și o serie de alți derivați nitrozo și dinitrozo, cu formula generală [26]:



$$R_1-N-CH_2CH_2R_2$$

$$R_1 = H;\ NO$$
$$R_2 = CN;\ COOCH_3$$
$$R_3 = H;\ NO \qquad (4)$$
$$X = CH_3;\ H$$
$$Y = CH_3;\ H$$

S-a constatat astfel că prin introducerea unora din aceşti compuşi la prepararea amestecurilor crude se poate obţine un important efect ranforsant.

În studiile efectuate folosind în calitate de modificator MNNA s-a ajuns la concluzia că pentru obţinerea unor rezultate optime este necesar să se asigure o preparare corectă a amestecurilor şi în special să se îndeplinească următoarele condiţii:

— temperatura de amestecare să fie între 160—170°C,

— durata amestecării să fie optimă,

— după vălţuire, înaintea adăugării agenţilor de vulcanizare este de dorit ca amestecurile să se păstreze circa 24 de ore.

Respectînd aceste restricţii prelucrabilitatea cauciucului poliizoprenic modificat se îmbunătăţeşte sensibil, dar în acelaşi timp există riscul înrăutăţirii unor caracteristici fizico-mecanice ale amestecurilor, aşa încît înlocuirea totală a cauciucului natural nu este recomandată [25, 27].

Încercările cu PNDFA au arătat în multe cazuri o serie de ameliorări faţă de folosirea „nitrolului" dar în general se păstrează aceleaşi restricţii în ceea ce priveşte regimul preparării amestecurilor. În acelaşi timp s-a constatat că PNDFA poate avea rol de stabilizator [23]. S-a observat, de asemenea, că efectul ranforsant în amestecurile crude de cauciuc poliizoprenic poate fi obţinut folosind derivaţi C-nitrozo. Compuşii N-nitrozo nu dau acest efect [26]. Prin folosirea derivaţilor nitrozo există posibilitatea ameliorării sensibile a rezistenţei amestecurilor în stare crudă, dar folosirea lor în timpul preparării amestecurilor nu este în general recomandată din cauza condiţiilor ce trebuie îndeplinite. De aceea, atenţia cercetătorilor a fost îndreptată spre realizarea modificării în timpul obţinerii cauciucului. Astfel, adăugînd PNDFA la soluţia de poliizopren, imediat după faza de polimerizare a izoprenului, se poate obţine un cauciuc poliizoprenic modificat, care are valori îmbunătăţite ale rezistenţei amestecurilor în stare crudă [28, 29].

PNDFA poate fi introdus fie sub formă de soluţie, fie sub formă de suspensie apoasă. Reacţia nu este instantanee, decurge într-un timp mai lung, continuă şi pe perioada de stocare a poliizoprenului şi poate fi definitivată în timpul prelucrării. Ea poate fi însă accelerată fie prin creşterea temperaturii, fie prin introducerea unor iniţiatori radicalici cu temperatura de descompunere mai scăzută [30].

Paralel cu îmbunătăţirea rezistenţei în stare crudă, PNDFA asigură şi un efect stabilizant pentru cauciuc, ceea ce permite scăderea conţinutului de stabilizatori folosiţi în mod obişnuit [31].

Studiind prin metode fizico-chimice influenţa PNDFA asupra caracteristicilor fizico-chimice ale poliizoprenului, s-a constatat că în timpul acestor reacţii au

Scanned with OKEN Scanner

loc o serie de modificări ale caracteristicilor moleculare ale polimerului (masa moleculară, distribuția maselor moleculare, conținutul și structura gelului) [32, 33]. Îmbinînd datele astfel obținute cu cele rezultate din studiile prin diferite metode spectroscopice (spectroscopie IR, UV, RMN, RPE), s-a propus mecanismul pentru întregul proces al modificării, presupunîndu-se că acesta este de fapt un complex de reacții radicalice, în timpul cărora se formează radicali nitroxil care induc reacții cu modificarea caracteristicilor moleculare ale polimerului [34, 35]. Pe baza mecanismului astfel propus s-a explicat nu numai efectul ranforsant al cauciucului modificat în amestecurile crude, dar și influența modificării asupra proprietăților fizico-mecanice ale vulcanizatelor, precum și condițiile optime în care modificarea cu PNDFA poate asigura un efect ranforsant maxim [36].

Întrucît prin modificarea cu PNDFA nu se obțin valori ale rezistenței în stare crudă identice cu cele ale amestecurilor pe bază de cauciuc natural, au fost studiate și proporțiile în care poliizoprenul modificat poate înlocui cauciucul natural [37].

Cercetările efectuate au arătat că prin modificare cu PNDFA se poate obține un poliizopren sintetic cu valori sensibil îmbunătățite ale rezistenței în stare crudă, în condițiile: păstrării în limite admisibile a celorlalte caracteristici, nemodificării procesului tehnologic obișnuit de obținere a poliizoprenului și creării condițiilor pentru reducerea consumurilor de stabilizator.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Feroiu, P. Lebădă, M. Labă, V. Ababi, C. Drăguș, E. Mihăilescu, în: E. Ceaușescu, „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, București, 1974, p. 159.
2. E. N. Marandjeva, A. S. Estrin, I. V. Garmonov, E. M. Bolhoțev, D. M. Rudkovski, N. S. Imianitov, B. E. Kuvaev, *Kauchuk i Rezina*, *2*, 57 (1971).
3. I. V. Garmonov, Simpozionul internațional de cauciuc poliizoprenic, noiembrie 1972, Moscova.
4. A. R. Alison, J. J. Stanley, *Rubb. Chem. Technol.*, **25**, 908 (1952).
5. A. Soinineu, *Kautschuk u. Gummi*, **16**, 555 (1963).
6. V. P. Smirnov, V. N. Reich, L. S. Ivanova, A. B. Kusov, *Kauchuk i Rezina*, *6*, 1 (1969).
7. Brevet Franța, 2.102.034 (1972).
8. I. Ia. Poddubnîi, V. A. Grechanovskii, L. S. Ivanova, Simpozionul internațional de cauciuc poliizoprenic, noiembrie 1972, Moscova.
9. Earl C Greg Jr, J. Hugh Macey, Simpozionul internațional de cauciuc poliizoprenic, noiembrie 1972, Moscova.
10. V. A. Grechanovskii, L. S. Ivanova, I. Ia. Poddubnîi, *Kauchuk i rezina*, *4*, 9 (1973).
11. I. P. Pavlova, N. M. Priklonskaia, O. A. Simaeva, A. L. Zaides, M. V. Timofeeva, *Koll. Zh.*, **34**, 943 (1972).
12. V. A. Sapronov, Simpozionul internațional de cauciuc poliizoprenic, noiembrie 1972, Moscova.

Scanned with OKEN Scanner

13. M. V. Voznesenskaia, A. A. Lialin, V. F. Evstratov, N. M. Arenzon, *Kauchuk i Rezina 11*, 19 (1972).
14. G. N. Buikov, N. M. Arenzon, I. K. Alexeeva, A. D. Poiarkova, Simpozionul internațional de cauciuc poliizoprenic, noiembrie 1972, Moscova.
15. C. Pinnazzi, J. C. Danjard, R. Pautcat, *Rev. Gen. Caoutch.*, 36, 663 (1960).
16. I. Green, *Ind. Eng. Chem.*, 48, *2*, 139 (1956).
17. P. M. Brown, *Rubb. Chem. Technol.*, 30, 1347 (1957).
18. C. Pinazzi, J. C. Danjard, R. Pautrat, *Rev. Gen. Caoutch.*, 39, 600 (1962).
19. L. M. Kogan, V. A. Kroll, „Himiceskaia modificatzia polimerov dienov", Seria „Promîș-lennosti SK", Tematiceskie obzorî, Tniiteneftehim, Moskva, 1976.
20. Brevet U.R.S.S., 328 097 (1972).
21. V. P. Smirnov, N. F. Kovalev, E. N. Marandjeva, I. V. Garmonov, A. S. Estrin, *Kauchuk i Rezina*, *6*, 4 (1971).
22. I. I. Trestianskaya, B. M. Bolhoveț, V. P. Smirnov, Ia. F. Kovalev, L. Ia. Rappoport G. N. Petrov, *Prom. Sint. Kauch.*, *1*, 15 (1979).
23. A. S. Lîkin, S. M. Kavun, T. V. Fedorova, N. M. Malev, Simpozionul internațional de cauciuc poliizoprenic, noiembrie 1972, Moscova.
24. N. S. Zecihina, I. K. Alexeeva, A. I. Tumanova, I. M. Jarkova, *Proizv. shin RTI i ATI*, *11*, 9 (1971).
25. P. Hammed, L. A. Walker, *Rubb. World*, **164**, *4*, 52 (1971).
26. T. R. Gendler, D. B. Boguslavskii, *Kauchuck i rezina*, *7*, 1 (1970).
27. J. R. Davies, E. R. Roger, Simpozionul internațional de cauciuc poliizoprenic, noiembrie 1972, Moscova.
28. E. Ceaușescu, S. Bittman, C. Drăguș, C. Vartolomeu, V. Gruber, în acest volum, p. 225
29. L. M. Kogan, V. P. Smirnov, N. F. Kovalev, V. A. Kroll, *Kauchuck i Rezina*, *9*, 7 (1978).
30. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, D. Isbășescu, în acest volum, p. 207
31. E. Ceaușescu, S. Bittman, E. G. Badea, E. Buzdugan, V. Gruber, A. Ciupițoiu, B. Bozgan, în acest volum, p. 463
32. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, O. Frangu, în acest volum. p. 184.
33. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, V. Apostol, în acest volum, p. 192
34. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, V. Isbășescu, G. Stănescu, F. Chiraleu, în acest volum p 198
35. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, în acest volum, p. 214
36. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, C. Drăguș, C. Vartolomeu, P. Lebădă, V. Apostol, în acest volum, p. 235
37. E. Ceaușescu, C. Drăguș, S. Bittman, C. Vartolomeu, V. Gruber, E. G. Badea, în acest volum, p. 230

Scanned with OKEN Scanner

INVESTIGAREA MODIFICĂRII POLIIZOPRENULUI CU *para*-NITROZODIFENILAMINĂ PRIN METODA PLANIFICĂRII EXPERIMENTELOR

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN,
V. GRUBER, O. FRANGU

Modificarea poliizoprenului cu nitrozo-derivaţi fiind un proces chimic, pe parcursul său pot avea loc o serie de schimbări ale caracteristicilor fizico-chimice ale polimerului [1, 2].

În general, aceste schimbări se manifestă prin variaţii ale masei moleculare şi ale conţinutului de gel. Pentru evidenţierea modului în care se pot schimba în urma modificării aceste caracteristici moleculare, precum şi pentru lămurirea unor aspecte de ordin general privind mecanismul procesului a fost folosită metoda planificării experienţelor cu prelucrarea statistic automată a datelor experimentale obţinute.

Într-un astfel de mod de abordare al problemei un rol important îl are alegerea cît mai justă a domeniului de investigaţie, prin stabilirea adecvată a valorilor limită pentru variabilele independente. Datele de literatură precum şi experienţele realizate în prealabil au evidenţiat complexitatea procesului şi dependenţa acestuia de factori ca: durata modificării, concentraţia reactanţilor şi temperatura la care se realizează experienţa. În ceea ce priveşte alegerea concretă a domeniului de investigat, s-a încercat să se găsească un compromis între condiţiile acceptabile din punct de vedere practic şi cele în care influenţa factorilor poate fi totuşi semnificativă. Necesitatea încadrării într-un normativ privind caracteristicile tehnologice ale amestecurilor precum şi particularităţile tehnologice de sinteză impun folosirea a 0,3—1,5 % PNDFA faţă de poliizopren, temperaturi moderate (30—50°C care pot atinge, în fazele de separare şi uscare, valori mai ridicate, de pînă la 100°C) şi durate nedeterminate. Dat fiind că în aceste condiţii sînt dificil de evidenţiat schimbările de caracteristici

Scanned with OKEN Scanner

fizico-chimice ale polimerului, pentru mărimile de intrare (variabile independente) au fost alese următoarele condiţii limită:

X_1 — concentraţia de *para*-nitrozodifenilamină (PNDFA) introdusă, (C), între 0,5 şi 3 % faţă de polimer,

X_2 — temperatura modificării, (T), între 30 şi 100°C,

X_3 — durata modificării la temperatură X_2, (τ), între 60 şi 180 min.

Modificarea caracteristicilor polimerului a fost urmărită determinînd:

Y_1 — conţinutul de PNDFA legat, % faţă de polimer,

Y_2 — conţinutul de gel total, %,

Y_3 — viscozitatea inerentă a fracţiei sol, de la determinarea gelului total, $dl \cdot g^{-1}$,

Y_4 — conţinutul de gel fix, %,

Y_5 — viscozitatea inerentă a fracţiei sol brute, de la determinarea gelului fix, $dl \cdot g^{-1}$.

Ţinînd seama de complexitatea procesului, precum şi de alegerea relativ largă a domeniului de investigaţie s-a adoptat o planificare rotatabilă care permite obţinerea unor ecuaţii de regresie de ordinul doi. Metodologia de construcţie a planurilor şi principiile de bază în ceea ce priveşte prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale sînt pe larg descrise în literatura de specialitate [3]. În conformitate cu aceste principii, prelucrînd prin metoda celor mai mici pătrate rezultatele experimentale, se pot obţine ecuaţii de regresie de ordinul doi care conţin toţi factorii precum şi interacţiunile lor. Se elimină folosind criteriul student t acei factori care din punct de vedere statistic se dovedesc nesemnificativi şi se verifică adecvanţa ecuaţiei pentru nivelul de încredere ales. Întrucît, însă, şi într-o astfel de metodologie există posibilitatea obţinerii unei ecuaţii destul de complicate, iar adecvanţa ecuaţiei nu este direct determinată de numărul de coeficienţi, a fost elaborat un program pentru calculator care permite alegerea ecuaţiei cu un număr mic de coeficienţi şi adecvanţă maximă, estimată cu ajutorul criteriului Fischer — F. Pentru ecuaţiile astfel obţinute, au fost calculate folosind un program pe calculator, ecuaţiile canonice care, în unele cazuri, pot oferi informaţii suplimentare cu privire la procesul investigat prin evidenţierea mai clară a tipului de suprafaţă care descrie fenomenul studiat.

Modificarea s-a făcut folosind soluţii de poliizopren obţinute în urma polimerizării (concentraţia poliizoprenului 10—12% gr.), dezactivării polimerului cu metanol şi spălării cu apă distilată. Soluţia astfel obţinută a fost împărţită în vase de modificare (pahare de circa 100—150 cc) în care s-a introdus PNDFA sub forma unei soluţii saturate în toluen sau cloroform. După realizarea modificării, la temperatura şi durata prescrise, polimerul s-a precipitat cu alcool metilic (adăugat în

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Rezultatele experimentale obținute în urma modificării poliizoprenului obținut în toluen

Variabile codificate x_i / Variabile naturale X_i				−1,682	−1	0	+1	+1,682
X_1, C, %				0,5	1,0	1,75	2,5	3,0
X_2, T, °C				30	45	65	85	100
X_3, τ, min				60	85	120	155	180
Nr. experienței	Planul experimental			Y_1^1 %	$Y_2^{1*)}$ %	$Y_3^{1*)}$ dl·g^{-1}	$Y_4^{1**)}$ %	$Y_5^{1**)}$ dl·g^{-1}
	x_1	x_2	x_3					
1	+1	+1	+1	0,34	4	0,74	16,0	1,96
2	+1	+1	−1	0,28	6	0,64	22	2,33
3	+1	−1	+1	0,18	2	0,97	0	2,4
4	+1	−1	−1	0,24	0	0,74	8	2,66
5	−1	+1	+1	0,10	2	0,92	18	2,38
6	−1	+1	−1	0,09	5	0,83	20	2,45
7	−1	−1	+1	0,06	0	0,42	2	2,60
8	−1	−1	−1	0,10	4	0,38	10	3,20
9	−1,682	0	0	0,09	0	0,67	4	2,64
10	+1,682	0	0	0,16	0	0,63	0	1,93
11	0	−1,682	0	0,10	1	0,97	4	2,48
12	0	+1,682	0	0,28	1	0,43	6	1,93
13	0	0	−1,682	0,13	2	0,97	8	2,62
14	0	0	+1,682	0,17	0	0,51	2	1,94
15	0	0	0	0,16	1	0,83	4	2,10
16	0	0	0	0,14	0	0,69	12	2,35
17	0	0	0	0,12	2	0,73	10	2,30
18	0	0	0	0,13	0	0,61	4	2,20
19	0	0	0	0,12	0	0,89	10	2,24
20	0	0	0	0,12	2	0,51	4	2,22

*) Determinate în heptan, la 20°C.
**) Determinate în toluen, la 20°C.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2

Modificarea caracteristicilor poliizoprenului în absența modificatorului

Variabile codificate x_i / Variabile naturale X_i			−1,414	−1	0	1	1,414
X_2; T, °C			30	40	65	90	100
X_3; τ; min			60	73	120	162	180
Nr. experienței	Planul experimental		$Y_4^{2*)}$ %			$Y_5^{2*)}$ dl·g^{-1}	
	x_2	x_3					
1	+1	+1	28			2,64	
2	+1	−1	28			3,08	
3	−1	+1	2			3,03	
4	−1	−1	10			3,37	
5	−1,414	0	2			3,13	
6	+1,414	0	14			2,20	
7	0	−1,414	2			3,06	
8	0	+1,414	14			3,40	
9	0	0	4			3,00	
10	0	0	2			2,90	
11	0	0	0			2,88	
12	0	0	6			3,15	
13	0	0	6			2,92	

*) În toluen la 20°C.

proporție de 10 ori față de volumul soluției de polimer) și s-a uscat în etuva de vid. S-au folosit două sorturi de poliizopren, obținute prin polimerizarea izoprenului în toluen sau heptan. Polimerul obținut în toluen se caracterizează (față de cel în heptan) prin valori mai scăzute ale conținutului de gel și ale viscozităților inerente ale fracțiilor sol. Alegerea solvenților a mai fost determinată și de valorile temperaturilor la care urmau să se facă modificările.

Conținutul de PNDFA legat, gelul total și fix s-au determinat folosind metoda descrisă în [2].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 3

Rezultatele experimentale obținute în urma modificării poliizoprenului sintetizat în heptan

Variabile codificate x_i / Variabile naturale x_i	−1,682	−1	0	+1	−1,682
X_1; C; %	0,2	0,56	1,1	1,64	2,0
X_2; T; °C	25	36	52,5	68	80
X_3; τ; min	30	60	105	150	180

Nr. experienței	Planul experimental x_1	x_2	x_3	Y_1^2 %	$Y_2^{2*)}$ %	$Y_3^{2*)}$ dl·g^{-1}	Indice de gonflare σ
1	+1	+1	+1	0,37	27,5	1,36	14
2	+1	+1	−1	0,19	33,9	1,89	12
3	+1	−1	+1	0,12	39,6	2,37	13
4	+1	−1	−1	0,13	37,8	2,37	13
5	−1	+1	+1	0,15	29,7	1,63	14
6	−1	+1	−1	0,12	33,4	1,94	13
7	−1	−1	+1	0,16	35,0	2,30	13
8	−1	−1	−1	0,15	37,0	2,26	12
9	−1,682	0	0	0,06	33,2	2,33	12
10	+1,682	0	0	0,14	33,5	2,09	13
11	0	−1,682	0	0,14	39,7	2,53	13
12	0	+1,682	0	0,46	21	0,92	13
13	0	0	−1,682	0,22	35,7	2,09	13
14	0	0	+1,682	0,14	34,1	2,08	12
15	0	0	0	0,15	35	2,09	13
16	0	0	0	0,20	33,7	2,17	12
17	0	0	0	0,19	31	1,66	14
18	0	0	0	0,19	34,1	2,11	11
19	0	0	0	0,20	34,9	2,03	13
20	0	0	0	0,21	33,3	2,03	12

*) În heptan la 20°C.

În legătură cu solventul în care se face determinarea, s-a constatat că pentru gelul total folosirea toluenului nu asigură totdeauna o reproductibilitate satisfăcătoare a rezultatelor, deşi acest solvent este de preferat din punctul de vedere al valorilor şi al reproductibilității viscozității inerente. În aceste condiții, pentru gelul total şi viscozitatea inerentă a soluției după determinarea gelului total s-a ales ca solvent heptan iar pentru gelul fix şi viscozitatea inerentă a fracției sol rămase s-a folosit toluen.

Planurile experimentale realizate, caracteristicile determinate ale polimerului precum şi transformările între mărimile codificate şi naturale ale variabilelor inde-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4

Ecuațiile de regresie și transformatele lor canonice aplicate la studiul modificării poliizoprenului cu PNDFA

		Conținut PNDFA legat Y_1^1	Conținut PNDFA legat Y_1^2	Viscozitate inerentă a fracției sol brută Y_5^1	Viscozitate inerentă a fracției sol Y_3^2	Gel fix Y_4^1	Gel total Y_2^2	Viscozitate inerentă a fracției sol brută Y_5^2
Ecuația de regresie	b_0	0,13	0,19	2,23	2,05	7,1	33,6	2,97
	b_1	0,056	0,026	−0,158	0	0	0	—
	b_2	0,045	0,061	−0,252	−0,40	4,1	−4,33	−0,25
	b_3	0	0	−0,184	0	0	0	0
	b_{12}	0,029	0,044	0	0	0	0	—
	b_{13}	0	0	0	0	0	—	—
	b_{23}	0,029	0,026	0	−0,11	0	−1,24	0
	b_{11}	0	−0,04	0,08	0	0	0	—
	b_{22}	0,018	0,029	0,099	−0,076	0	0	−0,15
	b_{33}	0	0	0	0	0	0	0,15
	b_{123}	0,016	0,021	0,08	0	0	0	—
	F_c	10,3	11,5	2,86	3,83	3,59	3,07	5,78
	$F_t(\alpha=0,05)$	4,7	4,9	4,9	4,75	4,7	4,74	6,39
Transformata canonică a ecuației de regresie	Y_s	0,044	0,195	2,00	1,88	−16,5	8,6	2,9
	B_{11}	0,154	0,04	0,10	0,03	0	0,6	0,15
	B_{22}	0	−0,004	0,08	0	0	0	0
	B_{33}	−0,136	−0,04	0	−0,10	0	−0,6	−0,13

pendente sînt prezentate în tabelele 1, 2 și 3, iar în tabelul 4 sînt centralizate calculele privind determinarea ecuațiilor de regresie optime și transformatele canonice ale acestora.

Prin polimerizarea izoprenului în toluen se poate obține un polimer cu conținut scăzut de gel (atît gel total cît și gel fix) și masă moleculară mai mică. În tabelul 1 sînt prezentate caracteristicile polimerului obținut prin modificarea cu PNDFA a unui astfel de poliizopren. O primă analiză a rezultatelor arată că gelul total practic nu se modifică și probabil că același lucru se poate afirma și în ceea ce privește gelul fix, întrucît rezultatele experiențelor 15 — 20 indică o eroare experimentală apreciabilă. Pentru evidențierea modului de variație a celorlalte caracteristici este necesar a se apela la ecuații de regresie. Dat fiind că modificarea poliizoprenului s-a realizat în condiții în care polimerul poate suferi transformări moleculare și în absența modificatorului, a fost realizat planul experimental prezentat în tabelul 2.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru poliizopren sintetizat în heptan (și care se caracterizează prin conținut mai ridicat de gel și prin masă moleculară mai mare) condițiile de modificare și rezultatele obținute sînt prezentate în tabelul 3. Din analiza primară a rezultatelor obținute se poate constata că indicele de gonflare al gelului practic nu se modifică.

Analizînd rezultatele obținute și prezentate în tabelul 4, se poate constata că ecuațiile care descriu conținutul de PNDFA legat, în ambele cazuri studiate sînt inadecvate pentru un nivel de încredere $\alpha = 0{,}05$. Ecuațiile pot fi considerate ca fiind adecvate cu o probabilitate mai mică ($\alpha = 0{,}01$) decît aceea acceptată în general. Neadecvanța poate fi determinată de cauze multiple dar cea mai probabilă în situațiile analizate ar putea fi reproductibilitatea relativ scăzută a metodei însăși, una din cauze fiind suprapunerea dimerilor și oligomerilor cu absorbția benzii analitice. Acest fapt poate fi și un indiciu că, în intervalele de variații alese pentru variabilele independente, influența acestora asupra conținutului de PNDFA legat nu este strict și univoc determinată. Cu o probabilitate mai mică se poate însă afirma că prin creșterea temperaturii și concentrației de PNDFA introdusă se mărește conținutul de PNDFA legat. Coeficientul nul al duratei (b_3) trebuie mai degrabă privit ca o dovadă a alegerii unui interval de variații relativ mic. În favoarea acestei afirmații pledează și diferențele dintre criteriile Fischer ale ecuațiilor Y_1^1 și Y_1^2 ($F_c(Y_1^1) = 10{,}3$; $F_c(Y_1^2) = 11{,}5$) obținute în condițiile în care pentru Y_1^1 au fost alese intervale reprezentative. Această modificare a intervalului de variație (în sensul creșterii duratei medii, a concentrației medii de PNDFA introdus și a temperaturii de modificare) s-a repercutat și asupra ecuației canonice ai cărei coeficienți au devenit mai semnificativi. Concluziile asupra variației conținutului de PNDFA legat ce se pot trage din caracterul minimax al hipersuprafeței trebuie să fie privite însă cu rezervă tocmai datorită nivelului de încredere relativ scăzut.

Viscozitățile inerente ale fracțiilor sol obținute după determinarea gelului fix și a gelului total scad în urma modificării, fapt confirmat de coeficienții ecuațiilor de regresie și de cei ai transformatelor lor canonice.

Interesantă este compararea coeficienților formelor canonice ale ecuațiilor care descriu variațiile viscozității inerente a fracțiilor sol brute a polimerilor obținuți în prezența PNDFA (Y_5^1) și în absența acestuia (Y_5^2) păstrînd constante celelalte condiții. Astfel, în timp ce în prezența PNDFA curbele care descriu variația viscozității sînt hiperelipsoizi cu centrul minim, în absența PNDFA ele sînt de tip minimax („curbe de formă șa"), cu alte cuvinte, în sensul creșterii unei variabile viscozitatea scade, după care trecînd printr-un punct de extrem, are o variație în sens invers. Se poate admite că în absența modificatorului sub influența temperaturii se desfășoară reacții radicalice de destrucție macromoleculară, care la un

Scanned with OKEN Scanner

moment dat, prin reacţii de recombinare, pot conduce la formarea unor polimeri cu masă moleculară mai ridicată iar prezenţa PNDFA împiedică desfăşurarea acestei a doua faze de recombinare, rezultînd o curbă de scădere continuă a vis-cozităţii.

În ceea ce priveşte conţinutul de gel se observă că în condiţiile studiate, nu PNDFA determină variaţiile, influenţa preponderentă avînd-o ceilalţi factori, temperatura şi durata. Valoarea negativă a centrului suprafeţei canonice $Y_S = -16{,}5$ şi valorile nule ale coeficienţilor B_{ii} sînt o dovadă că în cazul modificării poliizoprenului fără gel, în condiţiile studiate, nu se formează gel. În cazul în care se foloseşte poliizopren ce conţine o oarecare cantitate de gel, ecuaţia canonică este de tip „minimax", cu alte cuvinte conţinutul de gel iniţial scade, dar după ce trece printr-un punct extrem el creşte.

În concluzia acestui studiu se poate afirma că a fost evidenţiat caracterul complex al procesului de modificare, manifestat prin aceea că:

— în timpul modificării scade masa moleculară a fracţiei sol,

— în cazul polimerului fără gel de masă moleculară mai mică, în condiţiile studiate nu se produc fenomene de gelifiere,

— în poliizoprenul care conţine gel şi are masă moleculară mai mare în faza iniţială poate scădea conţinutul de gel dar există şi posibilitatea reapariţiei sale,

— variaţiile observate experimental pot fi explicate dacă se admite că modificatorul favorizează desfăşurarea atît a proceselor de scindare macromoleculară cît şi de ramificare sau reticulare.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceauşescu, S. Bittman, V. Gruber, în acest volum, p. 214
2. E. Ceauşescu, S. Bittman, V. Gruber, V. Apostol, în acest volum, p. 192
3. V. V. Nalimov, N. A. Cernova, „Statisticeskie metodî planirovania extremalnîh experimentov", Moskva, Izd. Nauka, 1965.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENȚA *para*-NITROZODIFENILAMINEI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE *cis*-1,4-POLIIZOPRENULUI MODIFICAT *)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN,
V. GRUBER, VIORICA APOSTOL

Prin modificarea cauciucului poliizoprenic cu *para*-nitrozodifenilamină se pot ameliora unele caracteristici ale acestuia în amestecuri crude. Aplicarea procedeului cunoaște o practică destul de îndelungată, cu toate că părerile privind mecanismul acestui proces complex diferă foarte mult chiar în ceea ce privește influența asupra unor caracteristici moleculare ale polimerului. În conformitate cu unele din mecanismele propuse, în timpul modificării se produc doar reacții de adiție sau substituție la catena polimeră, fără deci a-i modifica dimensiunile, iar în conformitate cu alte ipoteze sînt posibile și reacții de scindare macromoleculară [1]. Întrucît atît comportarea tehnologică a polimerului cît și caracteristicile fizico-mecanice ale produsului brut depind în mare măsură de proprietățile fizico-chimice ale polimerului, devine evidentă și importanța practică a acestei probleme. Complexitatea ei este determinată de existența diferitelor păreri în ceea ce privește mecanismul și de faptul că din punctul de vedere al caracteristicilor moleculare poliizoprenul sintetic este de fapt un sistem complex, format din fracții sol și fracții gel fiecare din ele putînd fi influențată în mod diferit în timpul modificării.

Experiențele au fost realizate introducînd *para*-nitrozodifenilamina (PNDFA) sub formă de soluție de concentrație între 1—10% în amestec echigravimetric de toluen și metanol. Soluția de poliizopren a fost obținută prin polimerizarea stereospecifică a izoprenului cu catalizator de tip TIBA—$TiCl_4$. În funcție de scopul studiului s-au folosit două variante de prelucrare ulterioară a soluției, prezentate în schema din figura 1. În varianta A, modificarea și stoparea se realizează

*) Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, 7—10 septembrie 1981, București.

concomitent după care urmează fazele de spălare, separare și uscare. În varianta B, modificatorul se introduce după spălarea soluției de poliizopren dezactivate, urmînd fazele obișnuite ale procesului tehnologic.

Conținutul de PNDFA legat s-a calculat folosind curba etalon obținută pentru intensitatea benzii de la 290 mm. Conținutul de gel total s-a determinat ca fiind

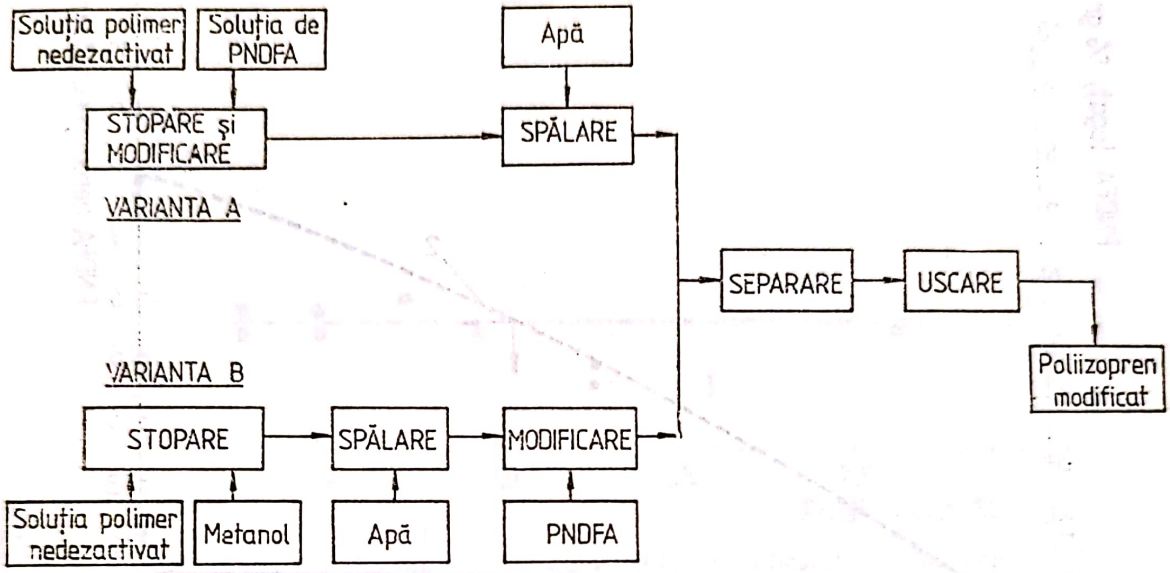


Fig. 1. — Variante tehnologice de realizare a modificării poliizoprenului cu *para*-nitrozodifenilamină.

fracția gravimetrică de polimer rămasă nedizolvată în heptan după 72 ore, la întuneric și în condiții statice. Indicele de gonflare a gelului total s-a calculat ca raportul greutății gelului gonflat și a gelului uscat. Gelul fix este cantitatea de polimer nedizolvată după o agitare energică a soluției.

În figura 2 este dată variația conținutului de PNDFA legat în funcție de PNDFA introdus. Pentru a preîntîmpina eventualele pierderi de modificator la spălare și desolventare, după introducerea modificatorului în soluția de poliizopren aceasta a fost evaporată și uscată în vid, la 50°C. Determinarea PNDFA legat s-a făcut la cîteva zile după modificare. Din datele obținute se poate constata că creșterea conținutului de PNDFA legat nu este proporțională cu creșterea cantității de PNDFA introdus, ceea ce arată că în condițiile studiate reacția se desfășoară cu viteze mici.

În tabelul 1 sînt inserate caracteristicile fizico-chimice ale polimerului, modificat în aceleași condiții dar în variante tehnologice diferite. Se poate constata că indiferent de varianta tehnologică conținutul de PNDFA legat crește sensibil abia după uscare și stocare, ceea ce concordă cu concluzia anterioară referitoare la viteza mică a reacției propriu-zise.

Scanned with OKEN Scanner

Din cele prezentate rezultă că pentru a studia influența modificării asupra caracteristicilor moleculare ale polimerului este necesar ca acestea să fie raportate la PNDFA legat.

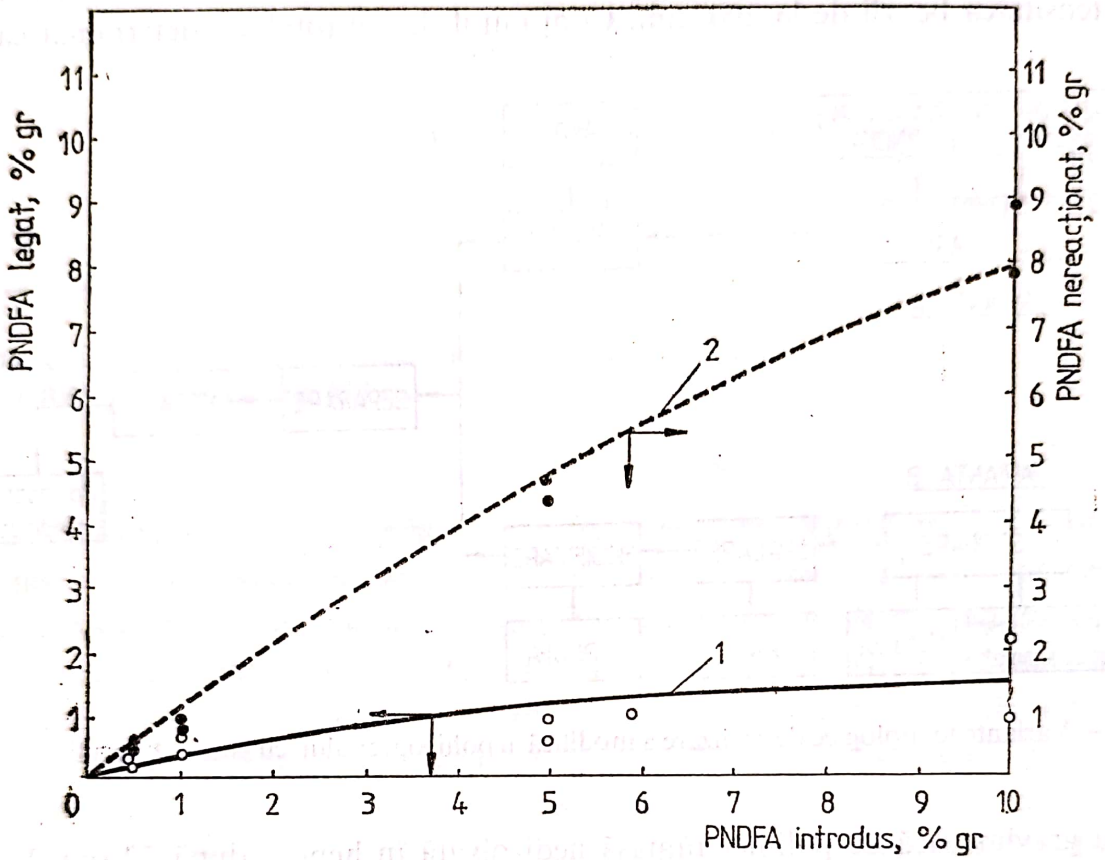


Fig. 2. — Influența cantității de PNDFA introdus, asupra conținutului de PNDFA legat (*1*) și a celui rămas nereacționat (*2*).

Tabelul 1

Caracteristicile fizico-chimice ale poliizoprenului după diferite faze ale procesului de modificare

Varianta	Faza tehnologică / Caracteristicile	Înainte de separare	După separare	După uscare și stocare
A	PNDFA legat, % gr.	0,06	0,08	0,14
	Conținut gel, %*)	34	34	36
	Indice de gonflare gel, σ*)	17	12	13
	$\eta_{inh.}^{25°C}$ dl·g^{-1},*)	2,54	2,53	2,40
B	PNDFA legat, % gr.	0,05	0,07	1,2
	Conținut gel, %*)	25	27	32
	Indice gonflare gel, σ*)	14	17	24
	$\eta_{inh.}^{25°C}$, dl·g^{-1},*)	1,66	1,60	1,46

*) Determinate în heptan.

Scanned with OKEN Scanner

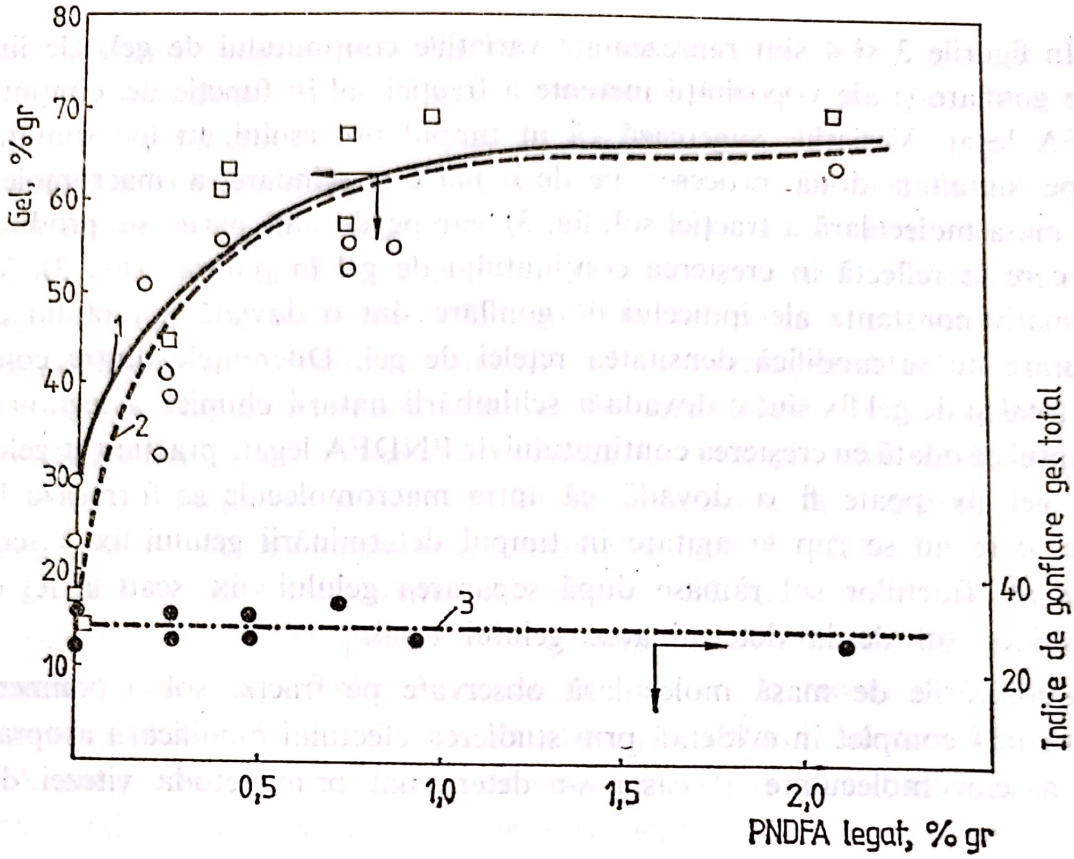


Fig. 3. — Variația conținutului de gel total (*1*), a indicelui său de gonflare (*3*) și a conținutului de gel fix (*2*) cu conținutul de PNDFA legat chimic.

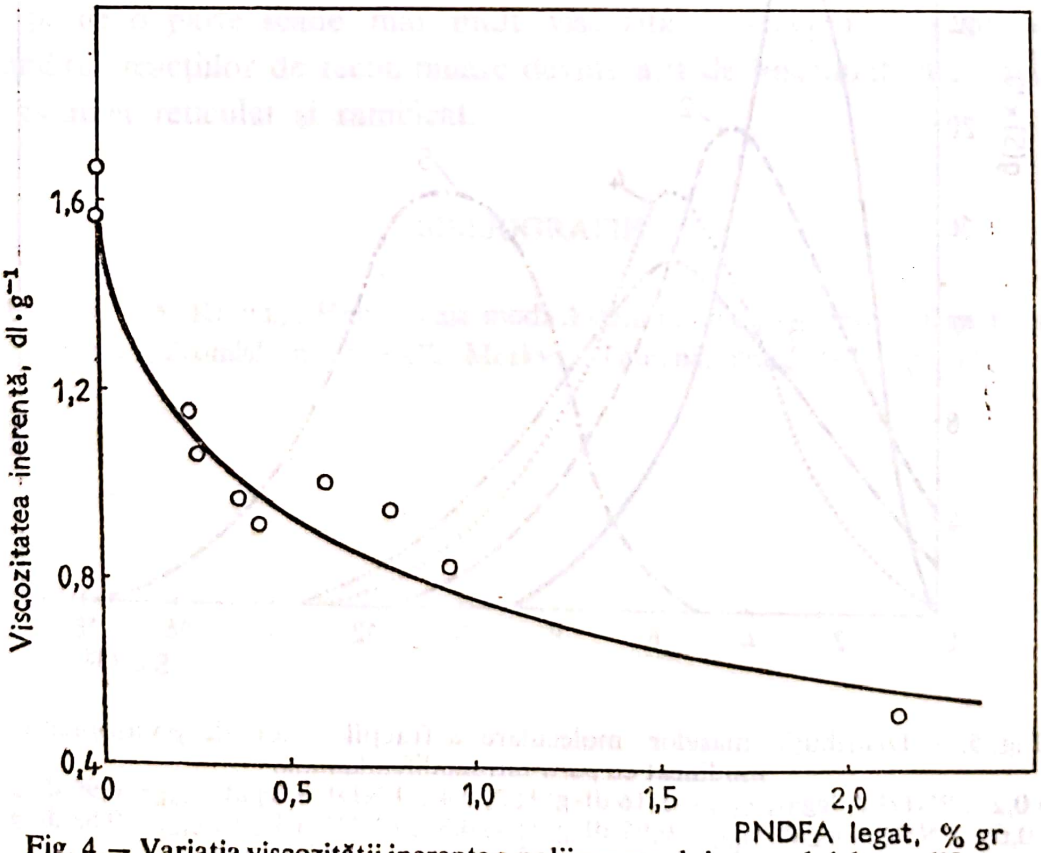


Fig. 4.— Variația viscozității inerente a poliizoprenului cu gradul de modificare.

Scanned with OKEN Scanner

În figurile 3 şi 4 sînt reprezentate variaţiile conţinutului de gel, ale indicelui său de gonflare şi ale viscozităţii inerente a fracţiei sol în funcţie de conţinutul de PNDFA legat. Variaţiile sugerează că în timpul procesului au loc simultan sau aproape simultan două procese: pe de o parte o scindare a macromoleculelor (scade masa moleculară a fracţiei sol, fig. 3), iar pe de altă parte se produc structurări care se reflectă în creşterea conţinutului de gel în polimer (fig. 3). Valorile aproximativ constante ale indicelui de gonflare sînt o dovadă a faptului că prin structurare nu se modifică densitatea reţelei de gel. Diferenţele dintre conţinutul de gel total şi de gel fix sînt o dovadă a schimbării naturii chimice a legăturilor din gel. Faptul că odată cu creşterea conţinutului de PNDFA legat, practic tot gelul total devine gel fix poate fi o dovadă că între macromolecule se formează legături chimice, care nu se rup la agitare în timpul determinării gelului fix. Viscozităţile inerente ale fracţiilor sol rămase după separarea gelului fix scad la fel cu cele ale fracţiilor sol de la determinarea gelului total.

Modificările de masă moleculară observate pe fracţia sol a polimerului se pot pune mai complet în evidenţă prin studierea efectului modificării asupra distribuţiei maselor moleculare. Aceasta s-a determinat prin metoda vitezei de sedi-

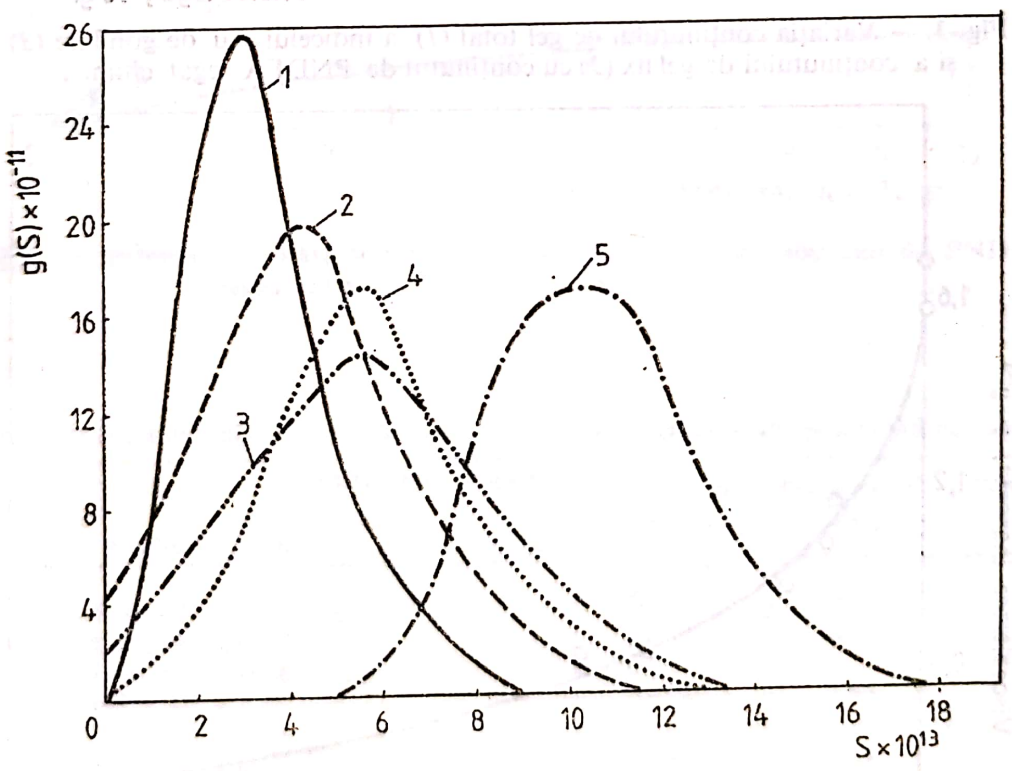


Fig. 5. — Distribuţia maselor moleculare a fracţiilor sol ale poliizoprenului modificat cu *para*-nitrozodifenilamină.
1) 0,2% PNDFA legat, $\eta_{inh}=1{,}16$ dl·g^{-1}; *2*) 0,4% PNDFA legat, $\eta_{inh}=0{,}99$ dl·g^{-1}; *3*) 0,6% PNDFA legat, $\eta_{inh}=0{,}95$ dl·g^{-1}; 4) 0,8% PNDFA legat, $\eta_{inh}=0{,}83$ dl·g^{-1}; *5*) poliizopren nemodificat, $\eta_{inh}=1{,}93$ dl·g^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

mentare, folosind drept solvent un amestec de hexan-alcool izopropilic 3:1. În figura 5 se prezintă distribuțiile maselor moleculare (exprimate prin constanta de sedimentare), în funcție de conținutul de PNDFA legat. Pe lîngă o confirmare a fenomenului de micșorare a masei moleculare se mai poate observa că odată cu creșterea conținutului de PNDFA are loc o deplasare a maximului spre valori mai mari ale constantei de sedimentare, precum și o creștere sensibilă a conținutului de fracții mic moleculare. O astfel de comportare ar putea fi explicată dacă se admite ipoteza exprimată mai sus, că în timpul modificării au loc două procese: de scindare a macromoleculei și de recombinare a fragmentelor astfel formate. Scindarea macromoleculară conduce la formarea unei cantități din ce în ce mai mari de fracții mic moleculare iar recombinarea, la formarea de polimer ramificat, ceea ce explică deplasarea maximului curbelor DMM.

Variațiile maselor moleculare ale fracțiilor sol, ale conținutului de gel total și fix, precum și ale DMM, permit să se presupună că modificarea cu PNDFA a poliizoprenului este un complex de reacții de scindare și recombinare care depind mult de conținutul de PNDFA și de structura polimerului. La concentrații mici de PNDFA sînt preponderente reacțiile de scindare. Probabil că fragmentele formate în urma scindării participă în reacții fie între ele, fie cu catena polimerului, ceea ce conduce la formarea de polimer ramificat sau chiar reticulat. Cu cît este mai mare conținutul de PNDFA, cu atît ponderea acestor reacții devine mai însemnată și ca atare pe de o parte scade mai mult viscozitatea fracției sol, iar pe de altă parte numărul reacțiilor de recombinare devine atît de însemnat încît crește cantitatea de polimer reticulat și ramificat.

BIBLIOGRAFIE

1. L. M. Kogan, V. A. Kroll, „Himiceskaia modifikatzia polimerov dienov", Tematiceskie obzorî, Seria „Promîslennosti SK", Moskva, Tniiteneftehim, 1976, p. 43.

Scanned with OKEN Scanner

STUDIUL PRIN METODE SPECTROSCOPICE AL REACȚIEI DE MODIFICARE CHIMICĂ A POLIIZOPRENULUI CU *para*-NITROZODIFENILAMINĂ*)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER,
DOINA ISBĂȘESCU, GRAȚIELA STĂNESCU, F. CHIRALEU

Una din problemele importante în studiul general al modificării poliizoprenului cu *para*-nitrozodifenilamină (PNDFA) este legată de lămurirea mecanismului acestui proces complex. În acest context trebuie de remarcat că deşi reacţia poliizoprenului cu nitrozo-derivaţii aromatici a fost studiată foarte mult (primele studii datînd din anii 1915 [1, 2]) nici în momentul de faţă asupra mecanismului acestui proces, nu s-a conturat o unanimitate de păreri [3]. Părerile exprimate diferă atît în ceea ce priveşte modul în care se transformă catena macromoleculară (adiţie, scindare, sau substituţie), cît şi prin tipul de reacţie (radicalică, adiţie bipolară, substituţie electrofilă etc.).

În aceste condiţii prin folosirea metodelor RPE, IR şi RMN s-a urmărit dacă în procesul modificării se formează radicali, natura radicalilor formaţi şi eventualele transformări pe care ei le pot suferi. De asemenea s-a urmărit care din legăturile unităţii structurale izoprenice este afectată în procesul modificării şi în ce mod. Informaţii utile din acest punct de vedere se pot obţine din spectrele IR şi RMN ale produşilor de reacţie.

Formarea radicalilor s-a urmărit direct în fiola introdusă în rezonatorul unui spectrometru RPE de tip ART-5, în bandă X, cu o modulare a cîmpului de 100 MHz.

Spectrele RMN au fost înregistrate în $CDCl_3$, folosind un spectrometru RMN tip VARIAN A-60A la frecvenţa de 60 MHz. Spectrometrul a fost prevăzut cu un dispozitiv de integrare.

*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, Bucureşti, 28–29 ianuarie 1983.

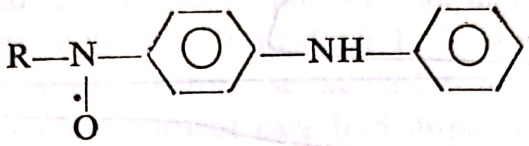
Scanned with OKEN Scanner

Spectrele IR ale polimerilor (nemodificat şi modificat) s-au făcut pe un aparat UR 10, pe filme depuse pe ferestre de NaCl, iar spectrele difenilaminei şi *para*-nitrozodifenilaminei s-au înregistrat în pastilă de KBr.

S-a studiat intervalul spectral 700—4000 cm^{-1}.

Studiul prin RPE al amestecului de reacţie, pe perioadele de timp îndelungate (variind de la cîteva ore pînă la luni de zile) ne-a permis să înregistrăm cîteva tipuri distincte de spectre RPE:

1) un triplet cu o despicare hiperfină (fig. 1) pe care l-am atribuit unui radical nitroxil de tipul:



în care R — rest alchil;

2) un singlet asimetric, cu o despicare hiperfină (fig. 2), pe care conform cu datele de literatură [4] l-am atribuit unui radical peroxi R—O—O·, în care R este un rest alchilic;

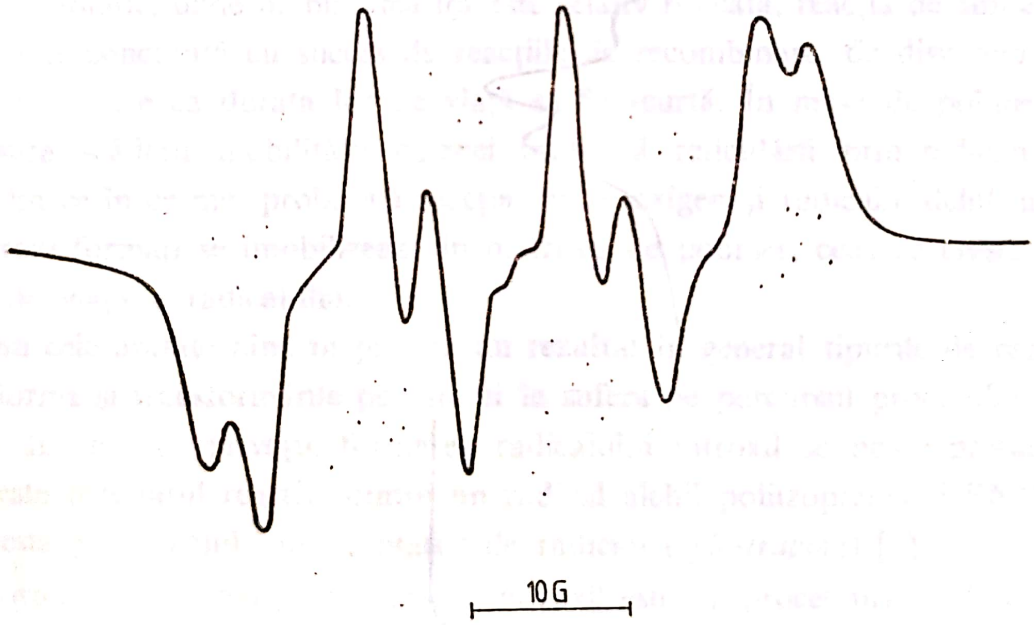


Fig. 1. — Spectrul RPE al radicalului nitroxil.

3) un spectru combinat de triplet şi singlet (fig. 3) care se datorează existenţei concomitente în sistem a celor doi radicali de mai înainte.

Faptul că în sistemul studiat se formează radicali, poate fi privit ca o dovadă a caracterului radicalic al reacţiei. Complexitatea spectrelor, datorată diferitelor

Scanned with OKEN Scanner

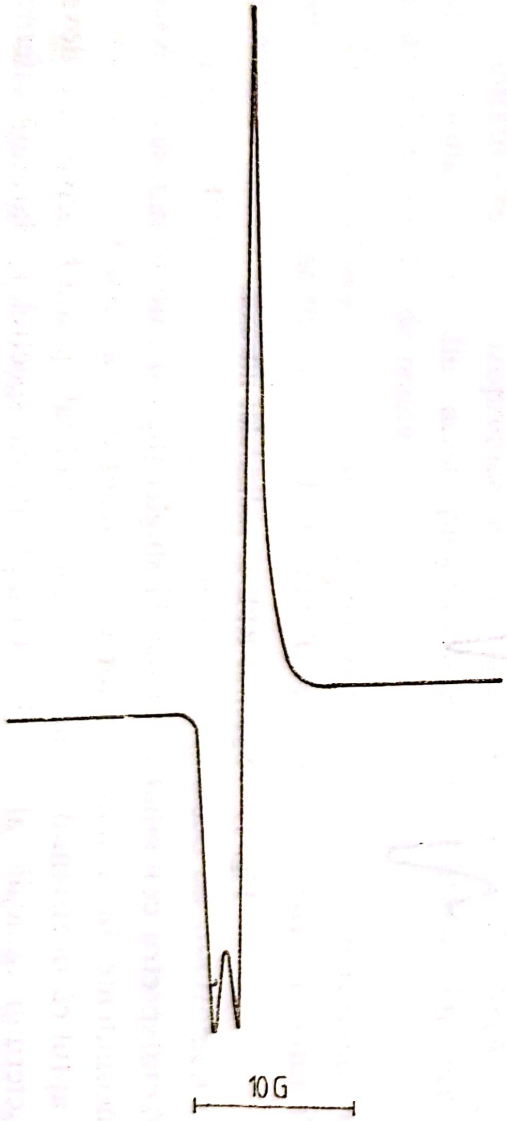


Fig. 2. — Spectrul RPE al radicalului peroxi R—O—O•

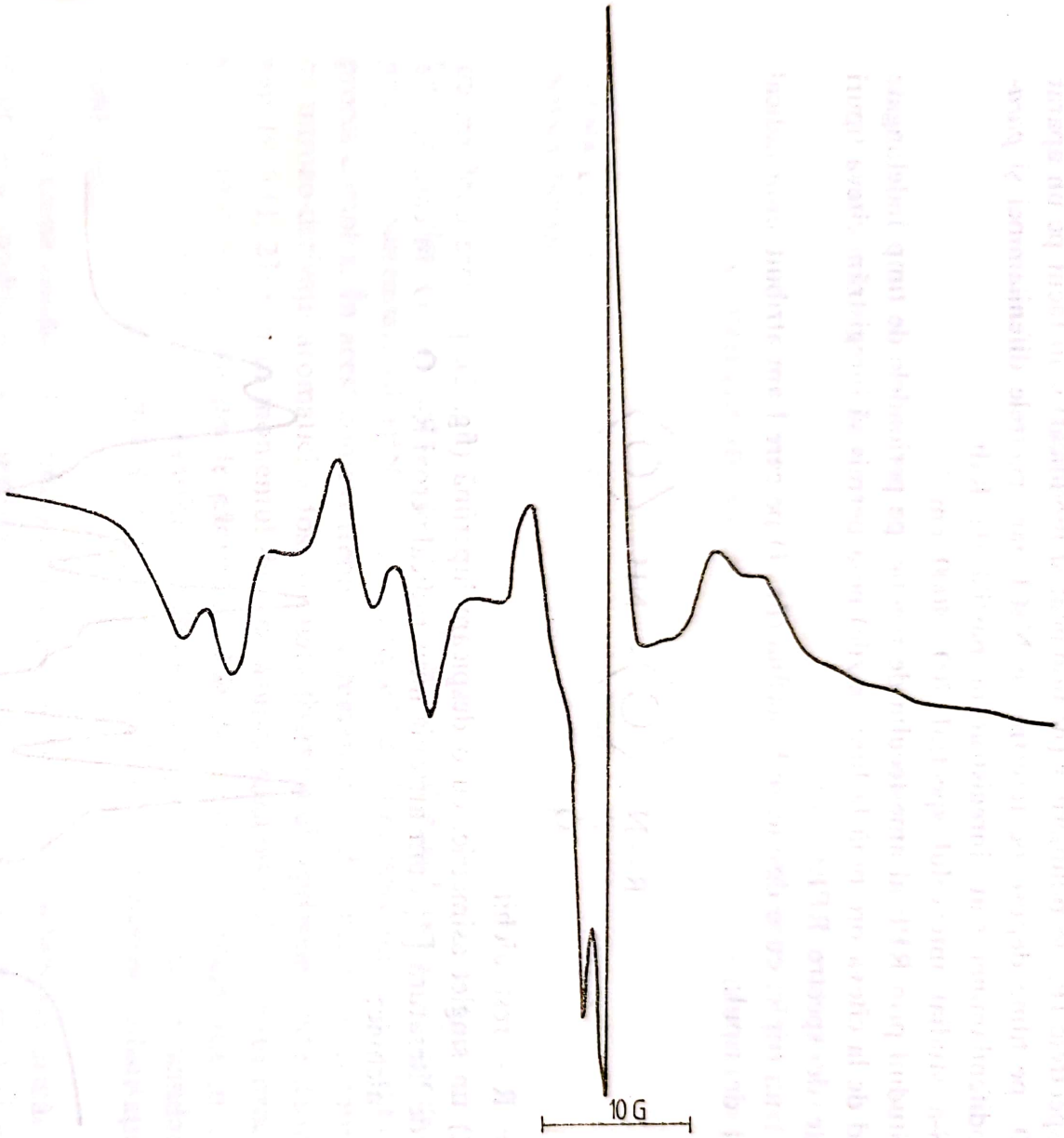


Fig. 3. — Spectrul RPE al amestecului de reacție conținînd radicali nitroxil și peroxi.

Scanned with OKEN Scanner

tipuri de radicali ce se formează, este o dovadă a caracterului complex al reacției și informații prețioase în acest sens s-au putut obține din studiul transformărilor pe care le pot suferi spectrele în diferite condiții de reacții.

O primă observație experimentală este cea legată de momentul și condițiile în care apar cei doi radicali. S-a constatat că singletul nu se formează în orice condiții și în orice caz apare în urma tripletului iar formarea sa este în general însoțită de dispariția radicalului nitroxil. Dacă radicalul peroxi se formează în soluție, durata sa de viață este mai mică decît a radicalului nitroxil, dacă însă se evaporă solventul, durata de viață a radicalilor peroxi (în condițiile formării lor) crește foarte mult și poate atinge chiar 2—3 luni de zile, în timp ce radicalii nitroxil dispar (în funcție de condițiile de reacții) după 1—2 săptămîni. Dacă peste polimerul solid conținînd radicali peroxi se adaugă o nouă cantitate de PNDFA, în soluție, se formează radicali nitroxil care însă dispar lăsînd radicalii peroxi. O astfel de comportare a masei de reacție sugerează următoarele: dispariția radicalilor nitroxil se face pe seama catenei hidrocarbonate (extragere de proton, disproporționare etc.), ceea ce conduce la formarea unor radicali alchil care au o reactivitate ridicată, și ca atare, nu pot fi înregistrate la spectrometrul RPE. Acești radicali alchil (foarte reactivi) se pot comporta diferit, în funcție de condițiile de reacție. În soluție, unde mobilitatea lor este relativ ridicată, reacția de adiție a oxigenului este concurată cu succes de reacțiile de recombinare, de disproporționare etc., ceea ce face ca durata lor de viață să fie scurtă. În masa de polimer solid, pe măsura scăderii mobilității catenei (datorită reticulării prin radicali alchil), devine din ce în ce mai probabilă reacția dintre oxigen și radicalii alchil, iar radicalii peroxi formați se imobilizează în matricea de polimer, ceea ce crește sensibil durata de viață a radicalului.

Din cele arătate pînă în prezent au rezultat în general tipurile de radicali ce se pot forma și transformările pe care ei le suferă pe parcursul procesului de modificare. În ceea ce privește formarea radicalului nitroxil se poate presupune că acesta este rezultatul reacției dintre un radical alchil poliizoprenic și PNDFA, în care acesta joacă rolul unui captator de radicali (*spin-traping*) [5].

Formarea și dispariția radicalului nitroxil este un proces însoțit de o scădere continuă a viscozității inerente a poliizoprenului (fig. 4). O astfel de variație poate fi privită ca o dovadă a faptului că în timpul modificării, radicalii alchil primari sînt rezultatul ruperii unor legături din catena principală. Întrucît ruperea unei duble legături poate explica mai greu formarea radicalilor alchil primari, este de presupus că aceștia din urmă se formează în urma scindării homolitice a unei legături simple.

Scanned with OKEN Scanner

Metodele spectroscopice IR și RMN pot oferi detalii interesante în ceea ce privește identificarea legăturii chimice care se rupe.

În figura 5*a-c* sînt prezentate spectrele RMN ale soluțiilor în cloroform deuterat de poliizopren, PNDFA și poliizopren modificat (1 mol PNDFA la 6 moli u. s. izoprenice). În tabelul 1 sînt prezentate atribuirile semnalelor RMN, diferitelor grupe din poliizopren [6]. Din calculul curbelor integrale, pentru poliizopren

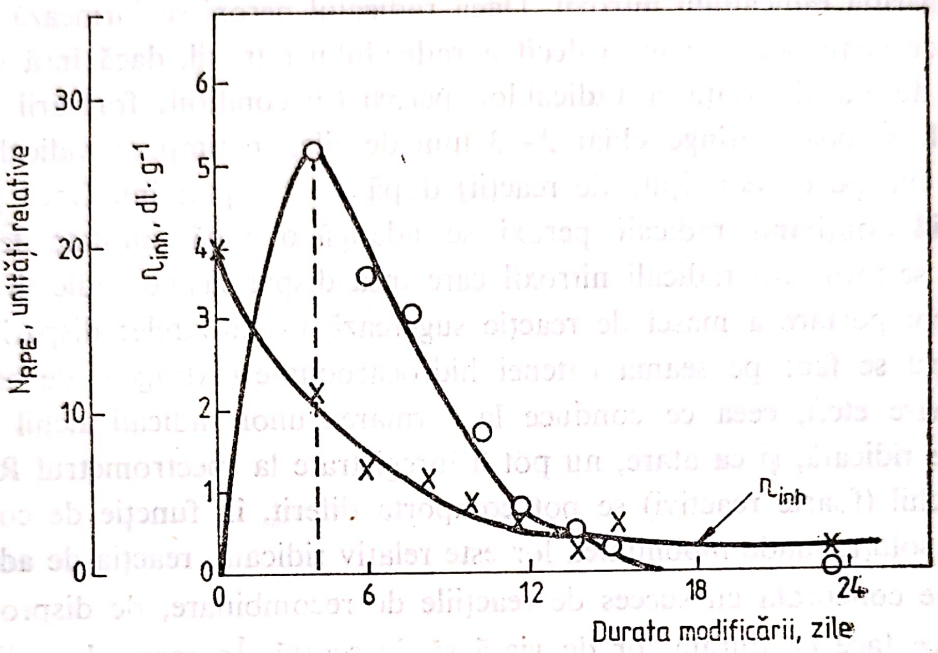


Fig. 4. —Variația numărului de centri paramagnetici ai radicalului nitroxil (exprimat în unități relative față de un etalon) și a viscozității inerente a poliizoprenului, într-o soluție toluenică conținînd 10% polimer și 10% gr. PNDFA (față de polimer).

și poliizopren modificat, rezultă că raportul dintre numărul de protoni = CH— și cei ai grupării metil —CH_3 rămîne practic constant. În condițiile în care concentrația de PNDFA introdus a fost de 1 mol PNDFA la fiecare 6 unități structurale izoprenice, acest raport ar fi trebuit să se modifice dacă prin reacție ar fi fost afectată dubla legătură. Este important și faptul că nu se deplasează semnalul protonului = CH —, ceea ce ar fi trebuit să se întîmple în cazul în care această grupare ar fi fost legată de un alt rest posibil a se fi format în urma unei reacții.

În figura 6 *a-d* sînt prezentate spectrele IR ale poliizoprenului, PNDFA, difenilaminei (DFA) și poliizoprenului modificat în proporție de 1 mol PNDFA la 6 moli unități structurale izoprenice (aprox. 100% în greutate față de poliizopren). Spectrele IR pot oferi doar informații orientative în legătură cu tipul legăturii afectate de reacție și cu natura noilor legături formate [7]. Întrucît vibrațiile de deformații ale legăturilor C—C apar sub 500 cm^{-1} iar cele de valență au intensități foarte mici și într-un domeniu larg (800—1200 cm^{-1}), este dificil a urmări această legătură

direct. De aceea interpretarea spectrelor IR se face în sensul de a arăta care sînt legăturile ce se conservă, urmînd a stabili astfel ce legături se pot rupe. Desigur că un astfel de mod de abordare nu oferă informaţii precise dar împreună cu datele obţinute prin alte metode poate furniza informaţii importante.

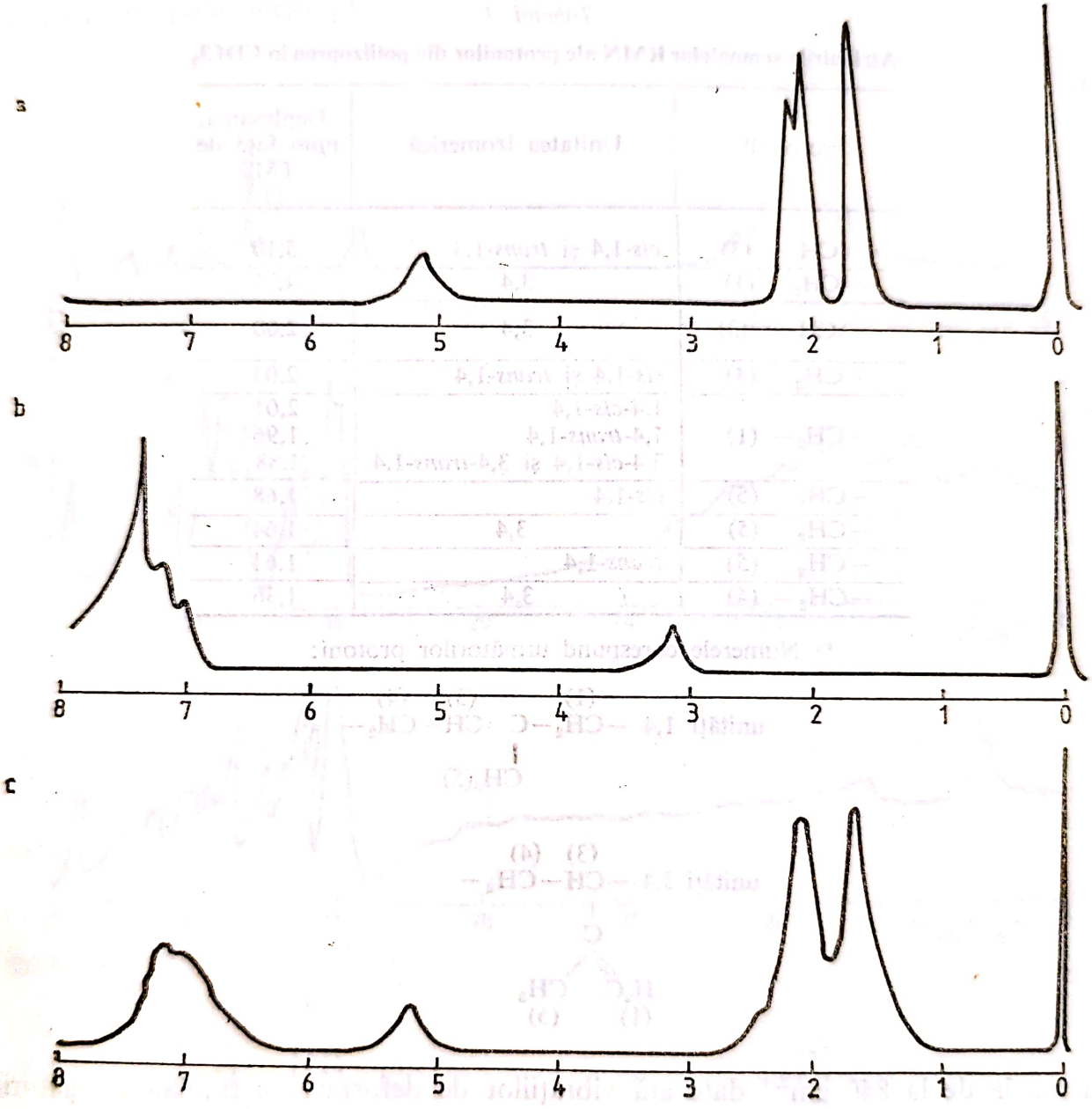


Fig. 5.— Spectrele RMN ale poliizoprenului (*a*), *para*-nitrozodifenilaminei (*b*) şi poliizoprenului modificat în proporţie de 1 mol PNDFA la 6 moli unităţi structurale izoprenice (*c*).

Legătura $-CH=\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}-$ poate fi privită ca o olefină trisubstituită care absoarbe la 1675—1665 cm^{-1} (bandă slabă) şi la 840—790 cm^{-1} (bandă de intensitate

medie) [7. p. 261]. Banda de la 1665 cm^{-1} devine foarte slabă în poliizoprenul modificat, dar aceasta se poate datora suprapunerii cu maximul intens de la 1600 cm^{-1} al vibrațiilor de valență ν_{C-C} din nucleele benzenice, iar banda de la 840 cm^{-1} se păstrează. Desigur și aici ar putea fi vorba de o suprapunere

Tabelul 1

Atribuirile semnalelor RMN ale protonilor din poliizopren în $CDCl_3$

Protonul*)	Unitatea izomerică	Deplasarea, ppm față de TMS
=CH— (3)	*cis*-1,4 și *trans*-1,4	5,10
$=CH_2$ (1)	3,4	4,75
>CH— (3)	3,4	2,00
$-CH_2-$ (4)	*cis*-1,4 și *trans*-1,4	2,03
$-CH_2-$ (1)	1,4-*cis*-1,4 1,4-*trans*-1,4 3,4-*cis*-1,4 și 3,4-*trans*-1,4	2,01 1,96 1,88
$-CH_3$ (5)	*cis*-1,4	1,68
$-CH_3$ (5)	3,4	1,64
$-CH_3$ (5)	*trans*-1,4	1,61
$-CH_2-$ (4)	3,4	1,36

*) Numerele corespund următorilor protoni:

unități 1,4 $-\overset{(1)}{CH_2}-\underset{\displaystyle CH_3(5)}{\overset{\displaystyle|}{C}}=\overset{(3)}{CH}-\overset{(4)}{CH_2}-$

unități 3,4 $-\overset{(3)}{CH}-\overset{(4)}{CH_2}-$ (C; H_2C (1), CH_3 (5))

cu banda de la 840 cm^{-1} datorată vibrațiilor de deformare extraplan a legăturii C—C din nucleele benzenice dar totuși forma lărgită a picului, asemănătoare cu cea din poliizopren poate fi un indiciu al păstrării legăturii —CH=CR—.

Benzile de la 1380 și 1450 cm^{-1}, caracteristice vibrațiilor de deformare simetrică și asimetrică din CH_3, așa cum era de așteptat, se păstrează.

În unele lucrări [8], banda de la 1600 cm^{-1} este atribuită unor duble legături conjugate care s-ar putea forma în urma reacției dintre nitrozoderivat și poli-

Scanned with OKEN Scanner

izopren, numai că tot în această zonă se manifestă și banda de la 1600 cm^{-1} din PNDFA și DFA ceea ce pune sub semnul îndoielii o astfel de atribuire.

Mai interesant din punctul de vedere al informațiilor poate fi intervalul 2700—3200 cm^{-1}.

În tabelul 2 sînt prezentate frecvențele la care absorb în această zonă diferite grupări din poliizopren [9].

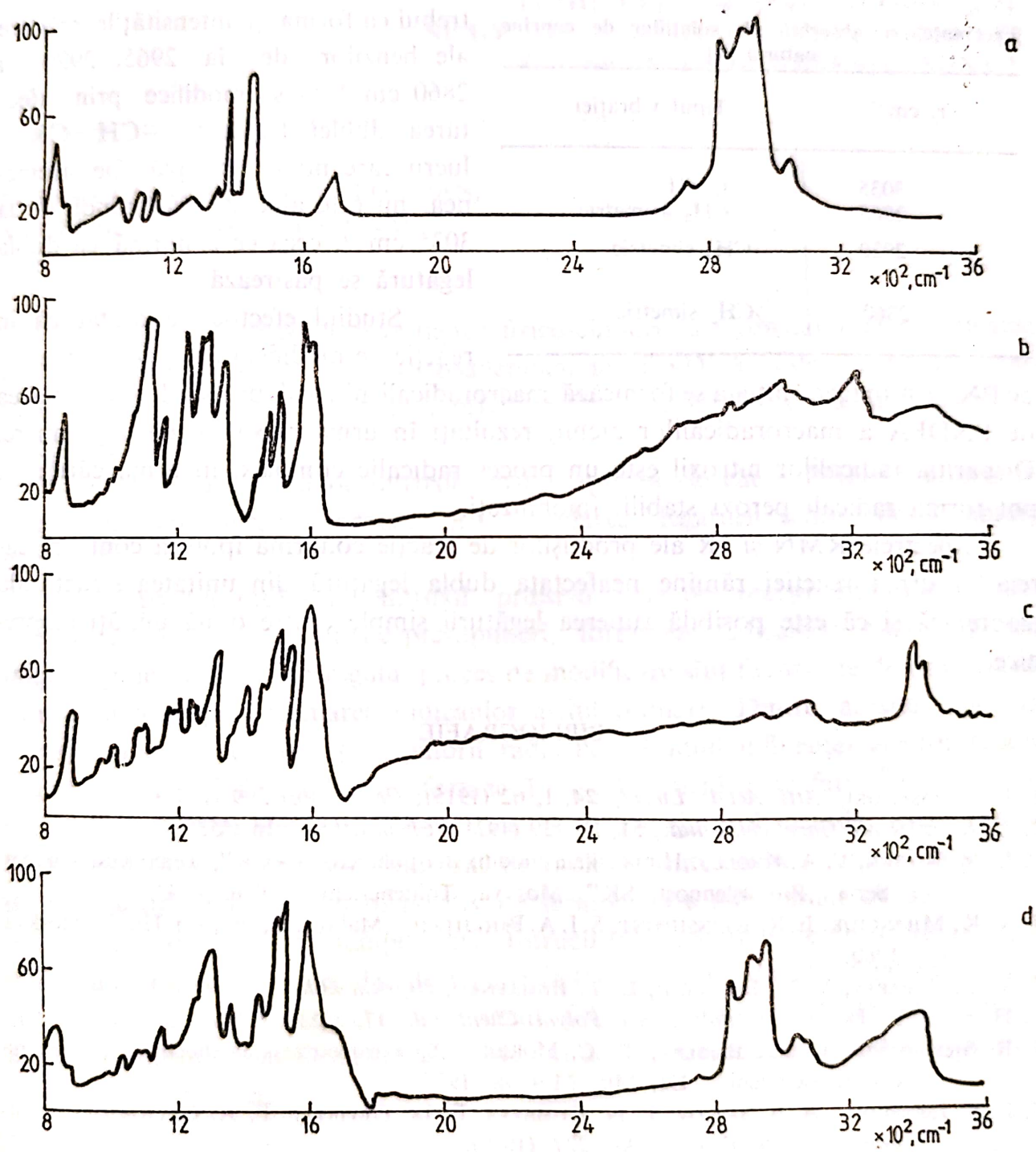


Fig. 6. — Spectrele IR ale poliizoprenului (*a*), *para*-nitrozodifenilaminei (*b*), difenilaminei (*c*) și ale poliizoprenului modificat în proporții de 1 mol PNDFA la 6 moli unități structurale izoprenice.

Intensitatea relativă a benzilor determinate de grupele $>CH_2$ și mai ales $-CH_3$, legate direct de atomul de carbon care are o dublă legătură se schimbă de la compus la compus în funcție de structura moleculei, chiar dacă intensitatea integrală a tuturor benzilor grupelor $-CH_3$, $>CH_2$ este constantă [9]. În astfel de condiții ar trebui ca forma și intensitățile relative ale benzilor de la 2965, 2920 și 2860 cm^{-1} să se modifice prin afectarea dublei legături $-CH=CR-$, lucru care nu se întîmplă. De asemenea, nu este afectată nici banda de la 3035 cm^{-1}, ceea ce confirmă că dubla legătură se păstrează.

Tabelul 2

Frecvențele de absorbție ale soluțiilor de cauciuc natural [9]

ν, cm^{-1}	Tipul vibrației
3035	$=C-H$
2965	$-CH_3$ asimetric
2920	$>CH_2$ simetric
2860	$>CH_2$ simetric

Studiul efectuat a arătat că în reacția de modificare a poliizoprenului cu PNDFA în faza inițială se formează macroradicali nitroxil, probabil prin captarea de PNDFA a macroradicalilor alchil, rezultați în urma ruperii catenei polimere. Dispariția radicalilor nitroxil este un proces radicalic complex, în urma căruia se pot forma radicali peroxi stabili, imobilizați.

Spectrele RMN și IR ale produșilor de reacție confirmă ipoteza conform căreia în urma reacției rămîne neafectată dubla legătură din unitatea structurală izoprenică și că este posibilă ruperea legăturii simple dintre două unități izoprenice.

BIBLIOGRAFIE

1. L. Alessandri, *Atti Acad. Lincei*, **24**, I, 62 (1915); *Chem. Abstr.*, **9** (2240).
2. L. Alessandri, *Gazz. chim. ital.*, **51**, II, 129 (1921); *Chem. Abstr.*, **16** (558).
3. L. M. Kogan, V. A. Kroll, „Himiceskaia modifikatia polimerov dienov", Tematiceskii obzor, Seria „Promîşlennosti SK", Moskva, Tniiteneftehim, 1976, p. 43.
4. V. K. Milinciuk, E. R. Klinshpont, S. I. A. Pshejițkii, „Makroradicalî", Ed. Himia, Moskva, 1980.
5. V. E. Zubarev, V. N. Belevskii, L. T. Bugaenko, *Uspekhi khimii*, **48**, 1361 (1979).
6. H. Sato, Y. Tanaka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **17**, 3551 (1979).
7. R. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morril, „Spektrometriceskaia indentifikația organiceskih soedinenii", Ed. Mir, Moskva, 1977.
8. L. S. Jerebkova, A. S. Sașkov, T. N. Dumaeva, E. Ia. Devirtz, F. A. Galil-Oglî, *Vysokomol. soedineniya*, **11(A)**, 227 (1969).
9. K. V. Nelson, L. S. Skripova, N. V. Kozlov, în „Kolebatelnîe spektrî i molekuliarnîe proțessî v kauciukah", VNIISK, Ed. Himia, Moskva, 1965, p. 86.

Scanned with OKEN Scanner

STUDII PRIN SPECTROSCOPIE RPE ȘI UV ALE REACȚIEI POLIIZOPRENULUI CU *para*-NITROZODIFENILAMINA *)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN,
V. GRUBER, DOINA ISBĂȘESCU

Folosind diferite metode de investigație fizico-chimice, s-a constatat că modificarea poliizoprenului (PI) cu *para*-nitrozodifenilamină (PNDFA) este un proces complex, care în totalitatea sa poate fi privit ca fiind format din două mari grupe de reacții radicalice:

— formarea radicalilor nitroxil, prin captarea de către PNDFA a macroradicalilor poliizoprenil formați prin scindarea legăturii dintre două unități izoprenice,

— dispariția radicalilor nitroxil printr-o serie de reacții radicalice [1,2].

În conformitate cu aceste presupuneri, formarea radicalilor nitroxil și deci implicit și desfășurarea întregului proces de modificare sînt favorizate de orice factor care ar putea ușura formarea radicalilor alchil primari. Dintre aceștia, cei mai evidenți sînt temperatura și inițiatorii radicalici. Studiul influenței acestor factori asupra procesului de modificare formează obiectul lucrării de față. În acest scop s-au folosit diferite metode fizico-chimice. Astfel, cu ajutorul metodei RPE a putut fi urmărită intensitatea semnalului dat de radicalul nitroxil pe parcursul procesului de modificare. Utilizînd un dispozitiv de termostatare sub curent de aer încălzit, s-a pus în evidență efectul temperaturii. Întrucît între spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil ale amestecului de reacție inițial și ale produsului final există diferențe semnificative (v. fig. 1) s-a încercat folosind dispozitivul de termostatare al spectrofotometrului SPECORD M 40, să se urmărească modificările spectrului pe parcursul reacției.

*) Lucrare prezentată la al 29-lea Simpozion Internațional de Macromolecule —IUPAC — MACRO—83, București, 5—9 septembrie 1983.

Scanned with OKEN Scanner

În vederea elucidării influenței inițiatorilor asupra procesului de modificare au fost testate mai multe substanțe și s-a ales produsul Perkadox K 16 (diizopropil peroxidicarbonat) întrucît acesta se descompune la temperaturi moderate (40—50°C),

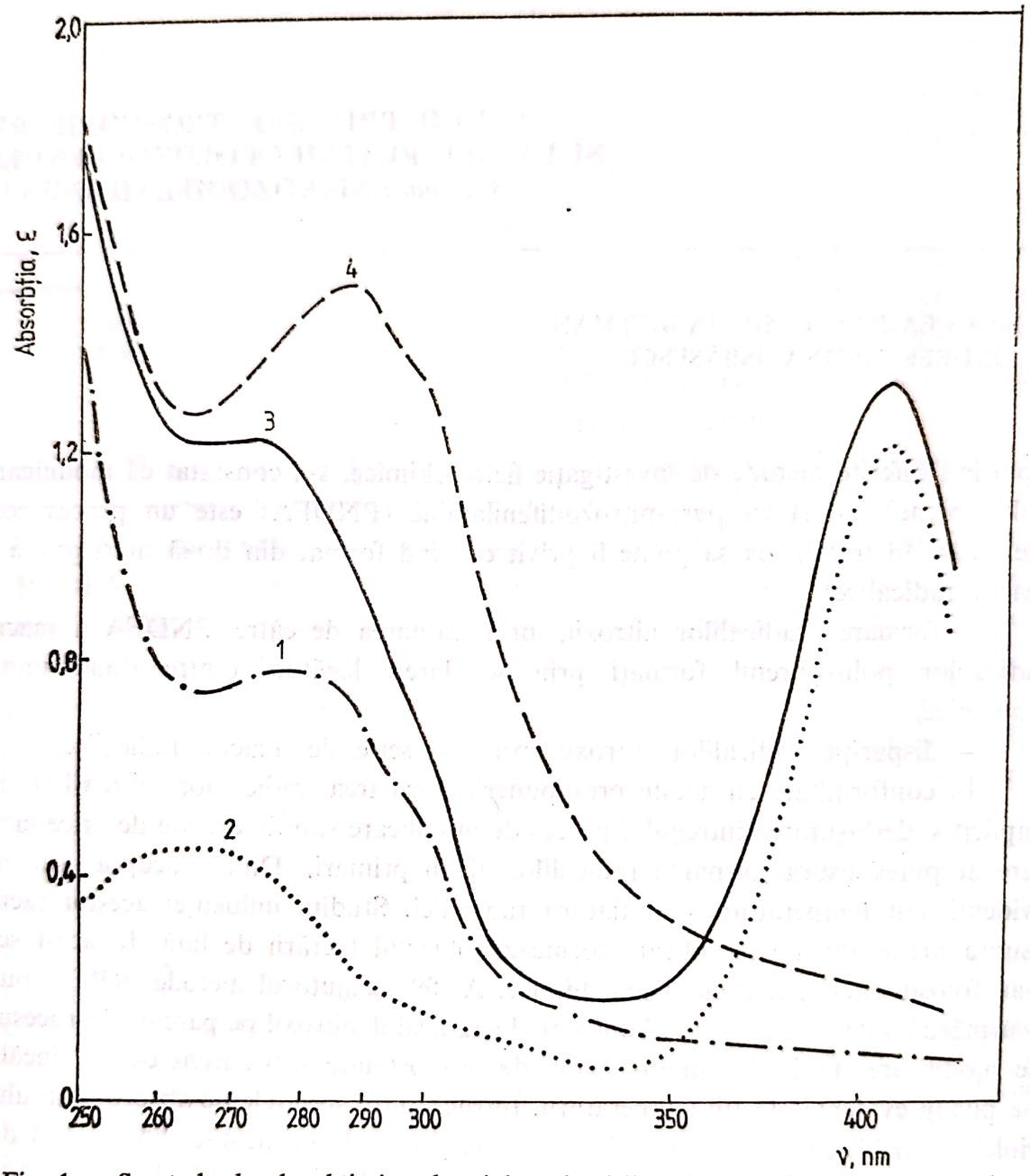


Fig. 1. — Spectrele de absorbție în ultraviolet și vizibil ale soluțiilor cloroformice de poliizopren (*1*), *para*-nitrozodifenilamină (*2*), ale amestecului poliizopren+PNDFA înainte (*3*) și după reacție (*4*),

ceea ce permite să se neglijeze efectul temperaturii. Influența Perkadoxului asupra modificării a fost urmărită folosind atît metodele spectroscopiei RPE și de absorbție, cît și prin măsurători viscozimetrice ale masei de reacție.

Scanned with OKEN Scanner

Prin RPE s-a constatat că în prezenţa Perkadoxului amestecul dintre PI şi PNDFA prezintă acelaşi tip de semnal ca şi în absenţa sa. Pe de altă parte, pentru amestecurile dintre Perkadox şi PNDFA, ca şi pentru cele dintre PI şi Perkadox nu s-au înregistrat semnale. Aceste fapte experimentale sugerează că dacă iniţiatorul participă într-un fel la reacţii, sensul acestei participări se încadrează în schema generală a procesului de modificare.

Faptul că Perkadox nu este un adaos inert în sistemul poliizopren — PNDFA, s-a evidenţiat prin studiile viscozimetrice şi de spectroscopie de absorbţie. S-a sta-

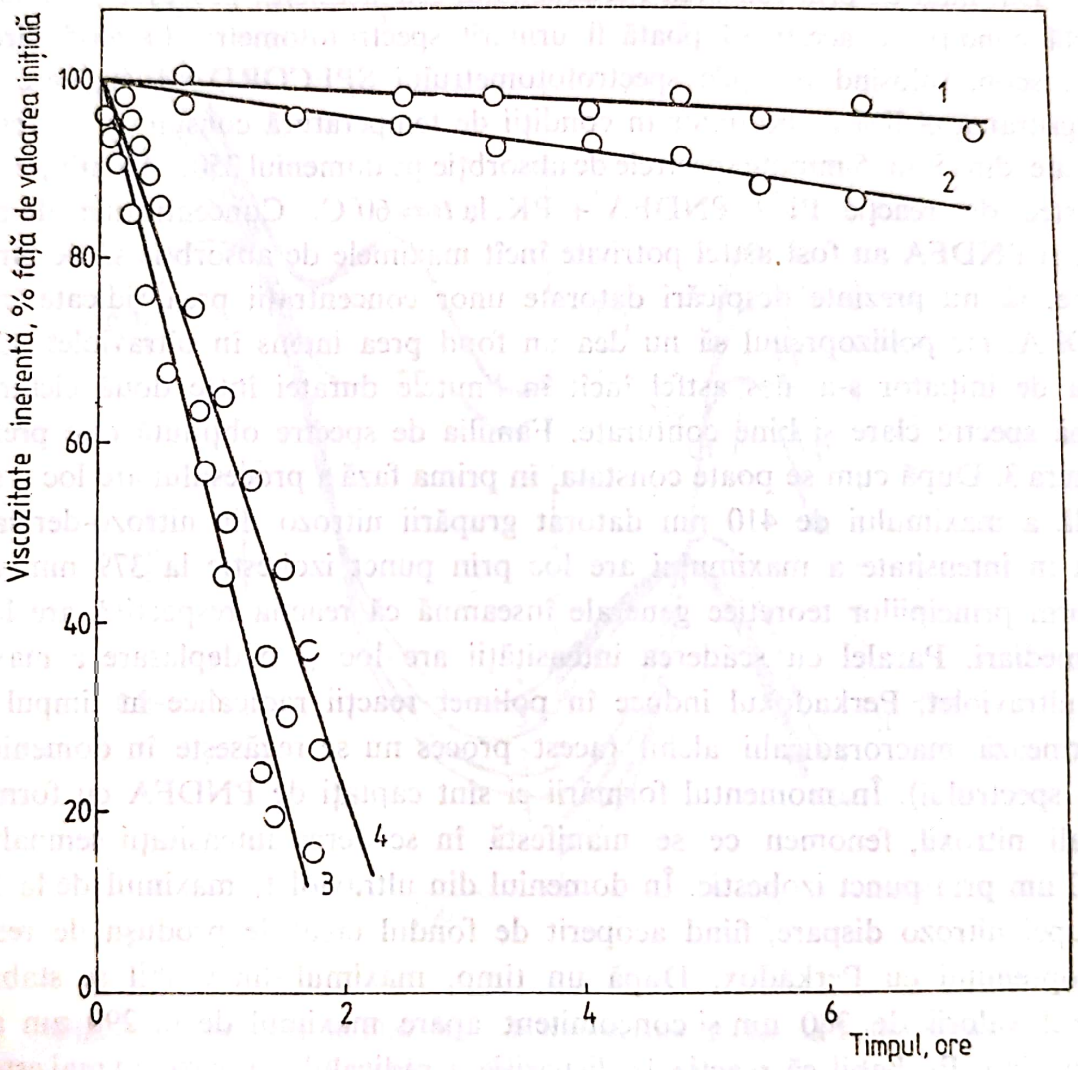


Fig. 2. — Variaţia viscozităţii inerente a poliizoprenului în soluţie de cloroform la 40°C: *1* — 0,8% poliizopren; *2* — 0,8% poliizopren + 0,08% PNDFA; *3* — 0,8% poliizopren+0,4% Perkadox; *4*—0,8% poliizopren+0,4% Perkadox+ 0,08% PNDFA.

bilit astfel, că în prezenţa Perkadoxului poliizoprenul în soluţie suferă puternice procese de degradare, manifestate prin scăderea bruscă a viscozităţii inerente a polimerului. În prezenţa PNDFA această scădere se modifică, păstrîndu-se însă

aspectul general al curbelor (fig. 2, curbele *2* și *4*). Faptul că PNDFA în acest sistem nu rămîne inert a putut fi evidențiat prin spectroscopie de absorbție în vizibil, urmărindu-se dispariția maximului de absorbție de la 410 nm datorat PNDFA (fig. 3). Din datele prezentate se poate trage concluzia că Perkadoxul într-adevăr accelerează procesul de modificare a poliizoprenului. În prezența sa, poliizoprenul suferă puternice reacții de scindare, care probabil decurg cu formare de macroradicali alchil. Dacă în sistem există PNDFA, acesta fiind un eficient *spin-traping* îi va capta imediat formînd radicalii nitroxil care apoi continuă reacțiile radicalice și dispar.

Dat fiind că prin folosirea Perkadoxului este accelerat procesul de modificare, există condiții ca acesta să poată fi urmărit spectrofotometric în mod direct. În acest scop, folosind funcțiile spectrofotometrului SPECORD M 40, care permit înregistrarea ciclică a spectrelor în condiții de temperatură constantă, au fost înregistrate din 5 în 5 minute spectrele de absorbție pe domeniul 250—430 nm, ale unui amestec de reacție PI + PNDFA + PK, la $t = 60°C$. Concentrațiile de poliizopren și PNDFA au fost astfel potrivite încît maximele de absorbție să fie bine conturate, să nu prezinte despicări datorate unor concentrații prea ridicate în cazul PNDFA, iar poliizoprenul să nu dea un fond prea intens în ultraviolet. Concentrația de inițiator s-a ales astfel încît în limitele duratei între două cicluri să se obțină spectre clare și bine conturate. Familia de spectre obținută este prezentată în figura 3. După cum se poate constata, în prima fază a procesului are loc o scădere rapidă a maximului de 410 nm datorat grupării nitrozo din nitrozo-derivat. Scăderea în intensitate a maximului are loc prin punct izobestic la 379 nm, ceea ce conform principiilor teoretice generale înseamnă că reacția respectivă are loc fără intermediari. Paralel cu scăderea intensității are loc și o deplasare a maximului spre ultraviolet. Perkadoxul induce în polimer reacții radicalice în timpul cărora se formează macroradicalii alchil (acest proces nu se regăsește în domeniul vizibil al spectrului). În momentul formării ei sînt captați de PNDFA cu formare de radicali nitroxil, fenomen ce se manifestă în scăderea intensității semnalului de la 410 nm prin punct izobestic. În domeniul din ultraviolet, maximul de la 260 nm al grupei nitrozo dispare, fiind acoperit de fondul creat de produșii de reacție ai poliizoprenului cu Perkadox. După un timp, maximul din vizibil se stabilizează în jurul valorii de 380 nm și concomitent apare maximul de la 290 nm al produsului finit. Probabil că reacția de dispariție a radicalului nitroxil nu mai este influențată de prezența Perkadoxului ci este accelerată doar de temperatură. S-ar putea ca în sistem să existe la un moment dat chiar un echilibru între produsul de reacție și radicalii din sistem formați în urma reacției inițiatorului cu PNDFA. Din acest motiv dispariția maximului din vizibil de la 380 nm are loc foarte încet.

În calitate de inițiator radicalic poate participa la reacții și radicalul nitroxil. Acest lucru este în concordanță cu observația experimentală că scăderea masei

Scanned with OKEN Scanner

moleculare a poliizoprenului are loc şi în perioada de dispariţie a radicalilor nitroxil [2]. Pe de altă parte şi din figura 2 (curbele 1 şi 2) se poate observa că, în aceleaşi condiţii de reacţie, în prezenţa PNDFA, poliizoprenul suferă reacţii de degra-

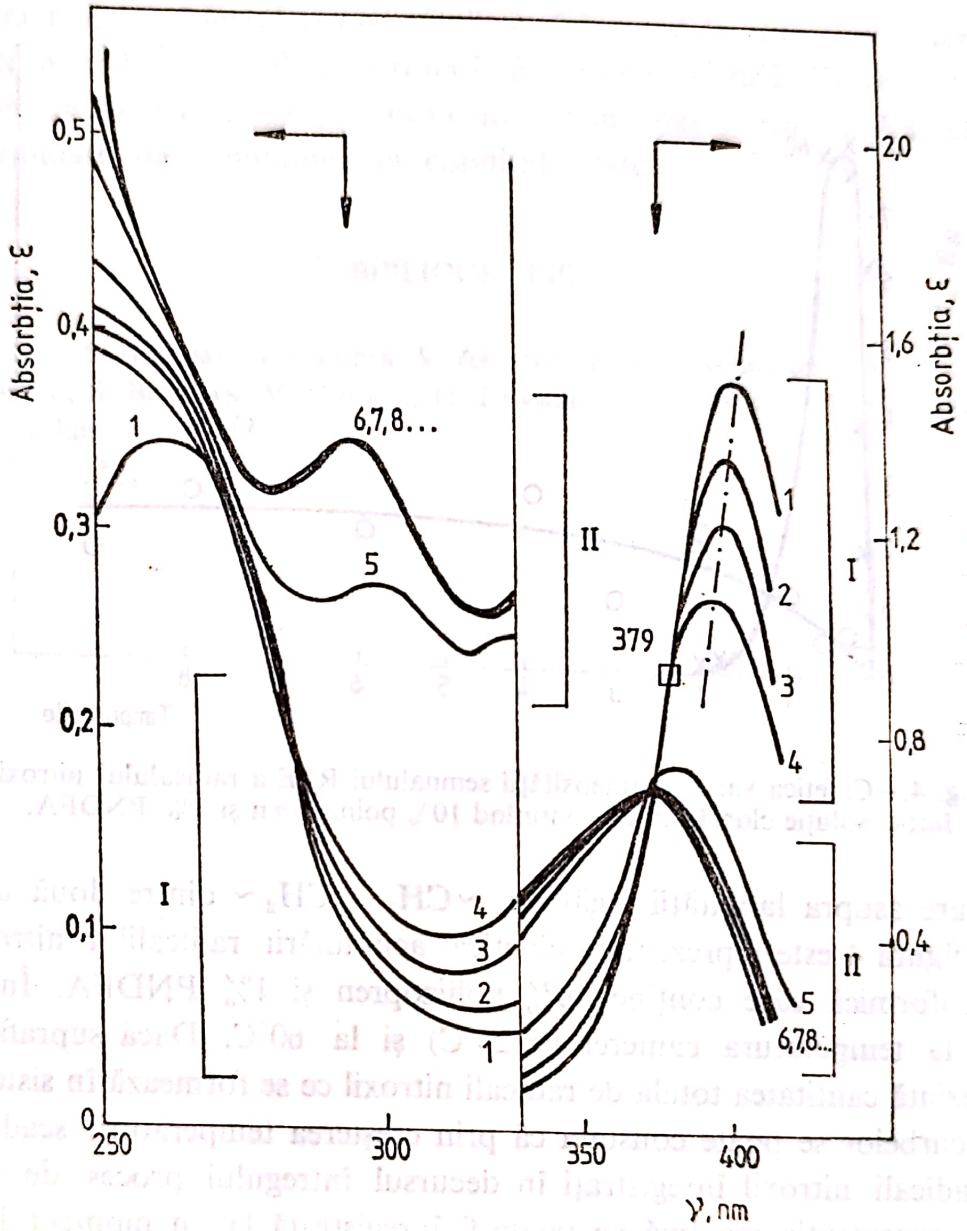


Fig. 3. — Spectrele de absorbţie ale amestecului de reacţie poliizopren + PNDFA + Perkadox K16 la diferite intervale de timp.

dare mai puternice decît cele care au loc în absenţa sa. Dacă în amestecul de reacţie conţinînd radicali nitroxil există PNDFA liber, acesta va capta macroradicalii alchil formaţi în urma interacţiunii radicalilor nitroxil cu polimerul. Dacă, însă, tot PNDFA din sistem s-a consumat şi reacţia se desfăşoară în atmosferă de aer, în funcţie de raportul între viteza de difuzie a oxigenului spre macro-

Scanned with OKEN Scanner

radicalii alchil și viteza de recombinare a acestor macroradicali, se pot forma fie radicali peroxi, fie se pot desfășura reacții de ramificare sau reticulare [1, 2].

Un alt factor de accelerare a procesului este temperatura, care poate acționa fie prin efectul de activare în conformitate cu legea lui Arrhenius, fie prin influența

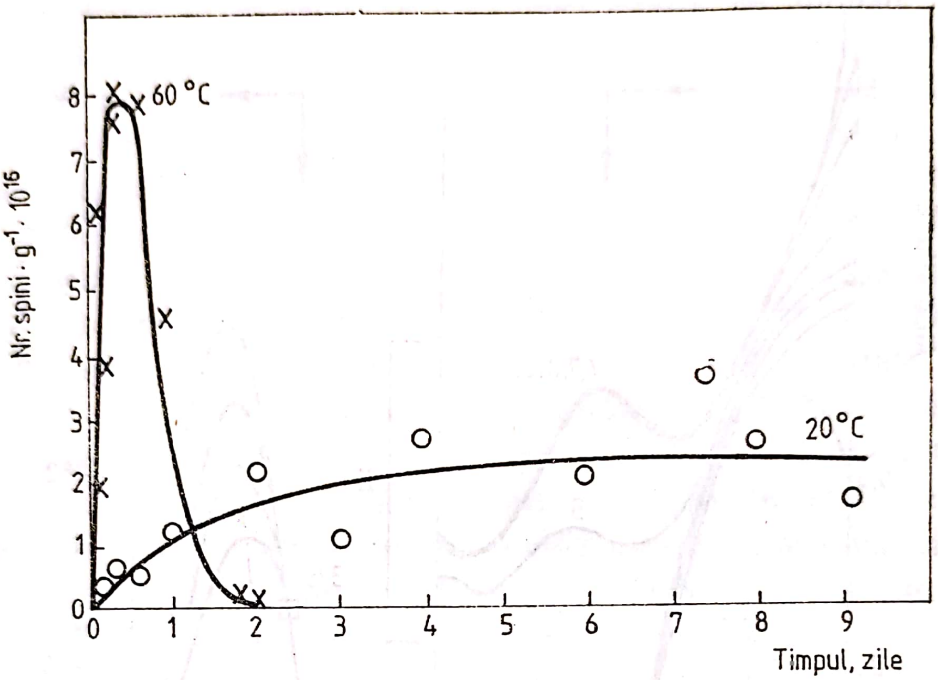


Fig. 4.—Cinetica variației intensității semnalului RPE a radicalului nitroxil într-o soluție cloroformică conținînd 10% poliizopren și 1% PNDFA.

pe care o are asupra labilității legăturii $\sim CH_2 - CH_2 \sim$ dintre două unități izoprenice. În figura 4 este reprezentată cinetica acumulării radicalilor nitroxil într-o soluție cloroformică care conține 10% poliizopren și 1% PNDFA. Înregistrările s-au făcut la temperatura camerei (~25°C) și la 60°C. Dacă suprafața de sub curbă reprezintă cantitatea totală de radicali nitroxil ce se formează în sistem, atunci din forma curbelor se poate constata că prin creșterea temperaturii scade numărul total de radicali nitroxil înregistrați în decursul întregului proces de modificare dar crește concentrația maximă ce poate fi înregistrată la un moment dat. Aceasta se datorește faptului că la temperaturi mai ridicate, durata de viață a radicalilor nitroxil scade, datorită creșterii vitezei de dispariție a lor în reacția cu polimerul. În urma acestei reacții se formează noi macroradicali care sînt captați imediat de PNDFA. În felul acesta PNDFA se consumă repede și ca atare dispare mai repede și radicalul nitroxil. Intensitatea mai mare a semnalului RPE la temperatură mai ridicată se poate datora fie faptului că în urma reacției de dispariție a unui radical nitroxil se formează doi sau mai mulți radicali alchil, fie faptului că devine mai facilă ruperea catenei polimere și deci formarea aceloraşi

Scanned with OKEN Scanner

radicali alchil. Este foarte probabil ca de fapt să se desfăşoare concomitent ambele procese.

Studiul întreprins a arătat că viteza procesului de modificare a poliizoprenului cu PNDFA poate fi accelerată folosind iniţiatori radicalici sau mărind temperatura reacţiei. Efectul temperaturii se datorează în principal măririi vitezei de formare a radicalilor alchil primari pe seama măririi vitezei de dispariţie a radicalilor nitroxil care se comportă în sistem analog iniţiatorilor, eficienţa lor fiind determinată de stabilitatea în condiţiile date.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceauşescu, S. Bittman, V. Gruber, V. Apostol, în acest volum, p. 192.
2. E. Ceauşescu, S. Bittman, V. Gruber, D. Isbăşescu, G. Stănescu, F. Chiraleu, în acest volum, p. 198.

Scanned with OKEN Scanner

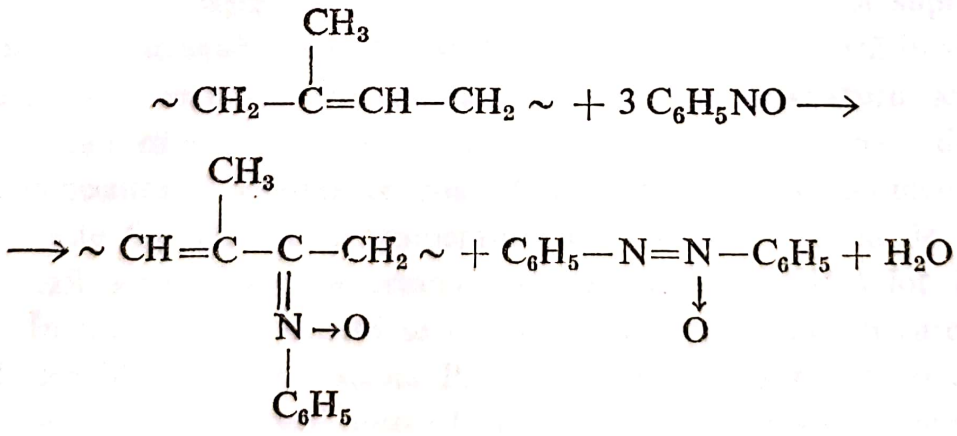
MECANISMUL MODIFICĂRII POLIIZOPRENULUI CU *para*-NITROZODIFENILAMINĂ *

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER

Primele încercări practice de folosire a nitrozo-derivaților în calitate de promotori ai cauciucului datează din anul 1940, cînd Hawland a constatat că o serie de caracteristici ale vulcanizatelor pe bază de cauciuc natural pot fi îmbunătățite adăugînd în procesul preparării amestecurilor *p*-nitrozodimetilanilină sau *p*-nitrozodifenilamină sau (PNDFA). Cu timpul, s-a lărgit gama de cauciucuri care se pot modifica și de nitrozo-derivați folosiți [1]. Dezvoltarea din ce în ce mai puternică a acestor procedee a impus așa cum era firesc, lămurirea mecanismului de acțiune a nitrozo-derivaților. Primele încercări de lămurire a mecanismului acestui tip de reacție datează de la începutul secolului și ele au fost prilejuite de studiile reacției dintre compuși nesaturați (de tipul safrolului, metileugenolului) și nitrozo-derivați [2—4].

În aceste studii au fost identificați produșii reacțiilor și pe această bază s-au făcut și propuneri privind mecanismul.

În conformitate cu Bruni și Geiger, reacția dintre nitrozobenzen și cauciuc natural decurge cu formarea unui produs macromolecular și a azoxibenzenului, după schema [5]:

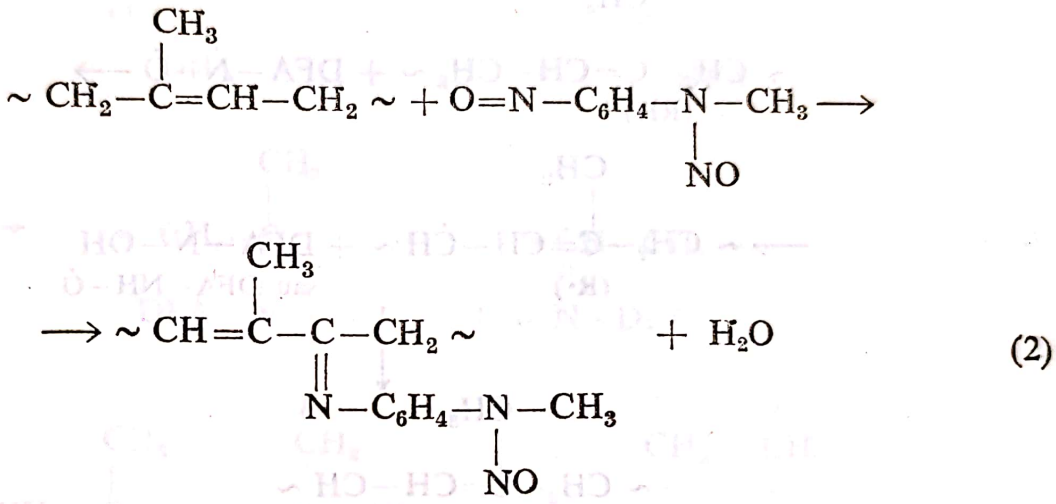


(1)

*) Lucrare prezentată la al 29-lea Simpozion Internațional de Macromolecule — IUPAC — —Macro—83, București, 5—9 septembrie 1983.

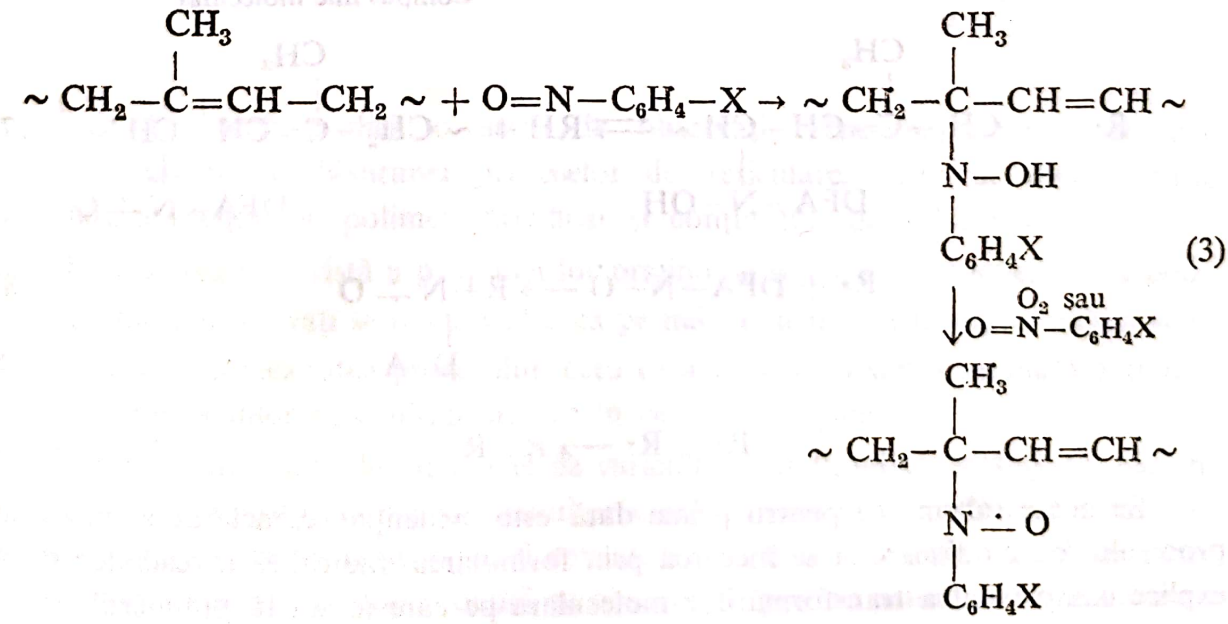
În mod asemănător descrie desfăşurarea reacţiei şi Walker care a studiat modificarea cauciucului cu dinitrozo-derivaţi şi a presupus că efectul ranforsant nu s-ar datora tipului de structură de mai sus, ci capacităţii derivatului dinitrozo de a pierde în condiţiile de reacţie a doua grupare nitrozo cu formarea unui radical pe azot [1].

Studiind prin spectroscopie IR şi RMN structura produşilor reacţiei dintre o serie de olefine luate ca model (2-metil-pentenă-2, metilciclohexenă, squalen) cu N-4-dinitrozo-N-metilanilină, pentru modificarea poliizoprenului se propune următorul mecanism [6]:



(2)

Investigînd prin metoda RPE modificarea cauciucului natural, Sullivan propune pentru acest proces un mecanism mai complex în timpul căruia se formează radicali nitroxil [1].



(3)

În urma unor studii complexe ale reacției dintre *p*-nitrozodifenilamină și poliizopren Kavun a dovedit că procesul modificării este probabil un complex de reacții radicalice și a propus un mecanism conform căruia în procesul modificării se formează un derivat de hidroxilamină legat și un compus mic molecular. Paralel au loc și reacții de reticulare [7, 8]:

$$\underset{(DFA-N=O)}{C_6H_5NHC_6H_4N=O} \longrightarrow \underset{(DFA-\dot{N}-\dot{O})}{C_6H_5NHC_6H_4\dot{N}-\dot{O}} \qquad (4)$$

$$\sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{(RH)}{C}}=CH-CH_2 \sim + DFA-\dot{N}-\dot{O} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{(R\cdot)}{C}}=CH-\dot{C}H \sim + \underset{\text{sau } DFA-NH-\dot{O}}{DFA-\dot{N}-OH} \qquad (5)$$

$$\sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{DFA-N-OH}{|}}{CH} \sim$$

(legat)

$$RH + DFA-NH-\dot{O} \longrightarrow R\cdot + \underset{\text{Compus mic molecular}}{DFA-NH-OH} \qquad (6)$$

$$R\cdot + \sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{DFA-N-OH}{|}}{CH} \sim \rightleftharpoons RH + \sim CH_2-\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{DFA-N\dot{-}O}{|}}{CH} \sim \qquad (7)$$

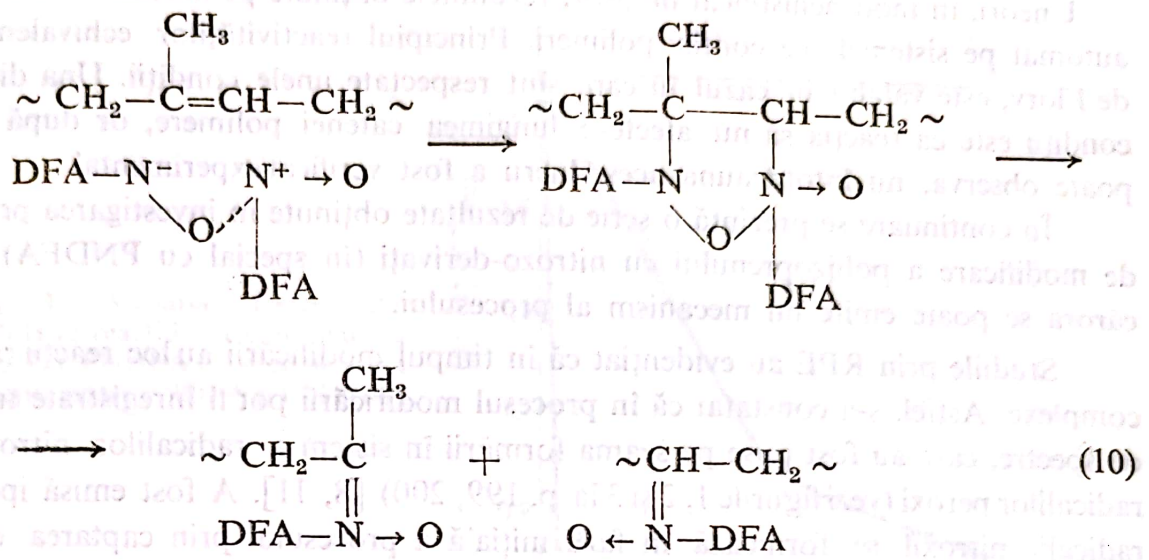
$$R\cdot + DFA-\dot{N}-\dot{O} \longrightarrow R-\underset{\underset{DFA}{|}}{N}\dot{-}O \qquad (8)$$

$$R\cdot + R\cdot \longrightarrow R-R \qquad (9)$$

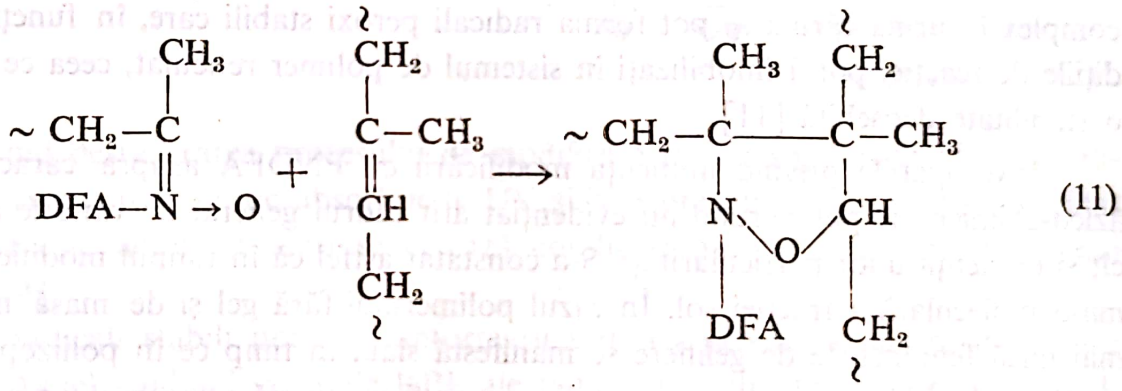
Se poate afirma că pentru prima dată este evidențiat caracterul complex al procesului de modificare și se încearcă prin formularea radicalică a reacțiilor să se explice complexitatea transformărilor moleculare pe care le suferă polimerul.

Scanned with OKEN Scanner

Paralel cu aceste propuneri, care presupun o desfăşurare radicalică a procesului, s-a propus şi un alt mecanism pentru proces, bazat pe ideea adiţiei bipolare a PNDFA dimerizat, urmată de o scindare a ciclului tetrahidrooxodiazolic [9, 10];



(10)



(11)

Această schemă explică o serie de observaţii experimentale ca: scăderea masei moleculare, desfăşurarea proceselor de reticulare, raportul dintre masa moleculară a fracţiei de polimer modificat şi conţinutul de PNDFA legat.

Din trecerea în revistă a propunerilor privind mecanismul reacţiei dintre poliizopren şi nitrozo-derivaţi se poate vedea că pe măsura acumulării datelor experimentale reieşea şi complexitatea procesului, ceea ce a impus revederea treptată a ipotezelor şi emiterea unor mecanisme din ce în ce mai complete.

Însă chiar în condiţiile unei asfel de varietăţi şi multitudini de sugestii, nici în momentul de faţă problema mecanismului procesului complex de modificare a poliizoprenului cu nitrozo-derivaţi nu poate fi considerată ca fiind rezolvată. Astfel, în timp ce unele mecanisme sînt în concordanţă cu observaţiile privind natura radicalică a pro-

Scanned with OKEN Scanner

cesului, ele nu explică modul în care se desfășoară fenomenele de scindare sau reticulare, iar cele care explică aceste fenomene lasă nelămurit modul în care se formează radicalii în procesul modificării.

Uneori, în mod nejustificat de ușor, rezultatele obținute pe modele sînt transpuse automat pe sistemele ce conțin polimeri. Principiul reactivităților echivalente emis de Flory, este valabil în cazul în care sînt respectate unele condiții. Una din aceste condiții este ca reacția să nu afecteze lungimea catenei polimere, or după cîte se poate observa, nu întotdeauna acest lucru a fost verificat experimental.

În continuare se prezintă o serie de rezultate obținute în investigarea procesului de modificare a poliizoprenului cu nitrozo-derivați (în special cu PNDFA) pe baza cărora se poate emite un mecanism al procesului.

Studiile prin RPE au evidențiat că în timpul modificării au loc reacții radicalice complexe. Astfel, s-a constatat că în procesul modificării pot fi înregistrate trei tipuri de spectre, care au fost puse pe seama formării în sistem a radicalilor nitroxil și a radicalilor peroxi (vezi figurile 1, 2 și 3 la p. 199, 200) [8, 11]. A fost emisă ipoteza că radicalii nitroxil se formează în faza inițială a procesului prin captarea de către PNDFA a macroradicalilor poliizoprenului. Dispariția acestor radicali este un proces complex în urma căruia se pot forma radicali peroxi stabili care, în funcție de condițiile de reacție, pot fi imobilizați în sistemul de polimer reticulat, ceea ce le conferă o stabilitate deosebită [11].

Investigațiile privind influența modificării cu PNDFA asupra caracteristicilor fizico-chimice ale polimerului au evidențiat atît cadrul general de variație a acestora cît și existența unor particularități. S-a constatat astfel că în timpul modificării scade masa moleculară a fracției sol. În cazul polimerului fără gel și de masă moleculară mai mică fenomenele de gelifiere se manifestă slab, în timp ce în poliizoprenul care conține gel și are masa moleculară mai mare, în faza inițială a procesului poate scădea conținutul de gel, dar pe măsura desfășurării reacției există și posibilitatea reapariției sale [12]. Întregul complex de variație a maselor moleculare ale fracțiilor sol, ale conținutului de gel total și fix, a DMM (vezi figurile 3, 4 și 5 de la p. 195, 196) a permis să se presupună că modificarea cu PNDFA a poliizoprenului este un proces complex de reacții de scindare și recombinare, care depinde mult de conținutul de PNDFA și de macrostructura polimerului. La concentrații mici de PNDFA sînt preponderente reacțiile de scindare. S-a emis ipoteza că fragmentele formate în urma scindării participă în reacție fie între ele, fie cu catena polimeră,ceea ce conduce la formarea de polimer ramificat sau chiar reticulat. Cu cît este mai mare conținutul de PNDFA, cu atît ponderea acestor reacții devine mai însemnată și ca atare pe de o parte scade și mai mult viscozitatea fracției sol iar pe de altă parte numărul reacțiilor de recombinare devine atît de însemnat, încît crește cantitatea de polimer reticulat și ramificat [13].

Scanned with OKEN Scanner

Corelînd variaţia intensităţii semnalului RPE al radicalului nitroxil cu aceea a viscozităţii inerente a fracţiei sol, s-a constatat că masa moleculară a polimerului scade continuu atît pe măsura acumulării radicalilor cît şi a dispariţiei lor (vezi fig. 4 de la p. 202) [11].

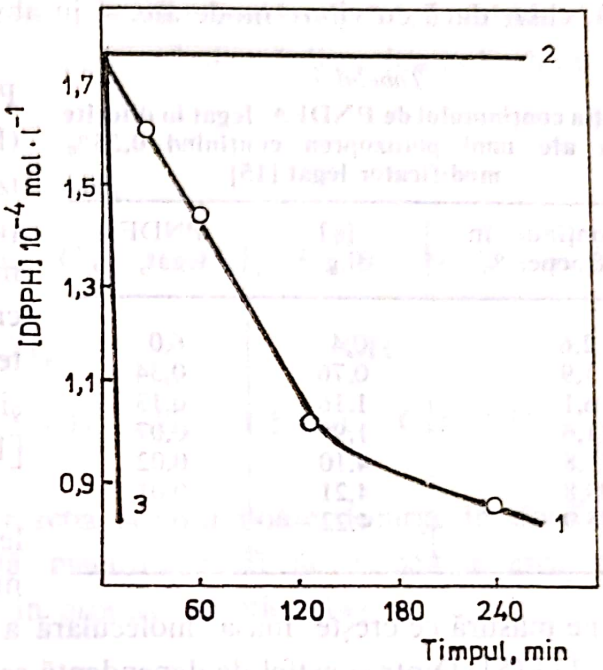
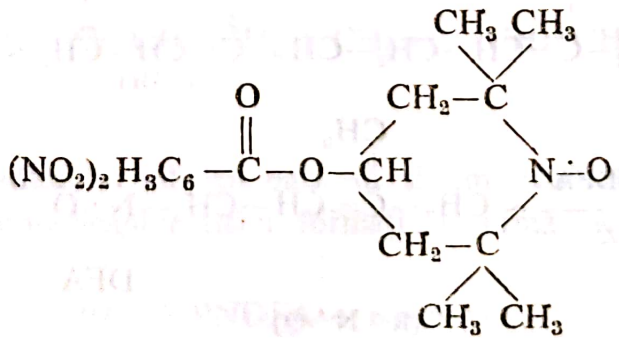


Fig. 1 — Variaţia concentraţiei DPPH în reacţiile cu cauciucul natural (*1*), PNDFA (*2*) şi cu produsul reacţiei dintre PNDFA şi CN (*3*) [7].

Studiind desfăşurarea procesului de modificare în prezenţa unor iniţiatori radicalici prin spectroscopie de absorbţie în UV şi VIS precum şi prin RPE, s-a arătat că procesul este accelerat dacă se creează condiţiile pentru descompunerea unui iniţiator [14].

Unii radicali stabili pot oferi informaţii utile cu privire la natura proceselor radicalice. Astfel, studiind spectrele RPE ale radicalului difenilpicrilhidrazil (DPPH) în poliizopren şi în amestecul de poliizopren cu PNDFA, s-a constatat că acesta dispare cu viteze diferite în cele două sisteme, ceea ce ar fi o dovadă că în urma reacţiei dintre PNDFA şi poliizopren se formează mai mulţi radicali capabili să dezactiveze DPPH (vezi figura 1) [7]. Acelaşi tablou a fost observat şi în cazul folosirii radicalului sondă:



(12)

S-a constatat că la 120° C acest radical care are capacitatea de a imobiliza radicalii poliizoprenului, dispare în amestecul PI+PNDFA de aproape 600 de ori mai repede decît în poliizopren [8]. Din cele relatate trebuie reținut faptul că în prezența PNDFA procesul de dispariție a radicalilor sondă este rapid, și că el se desfășoară, chiar dacă cu viteze moderate, și în absența PNDFA, numai în poliizopren.

Tabelul 1

Variația conținutului de PNDFA legat în diferite fracții ale unui poliizopren conținînd 0,35% modificator legat [15]

Conținut în fracție, %	$[\eta]$ $dl.g^{-1}$	PNDFA legat, %
2,6	0,4	6,0
1,9	0,76	0,34
6,1	1,16	0,13
11,6	1,98	0,07
12,8	4,10	0,02
49,8	4,21	0,01
15,9	4,22	0

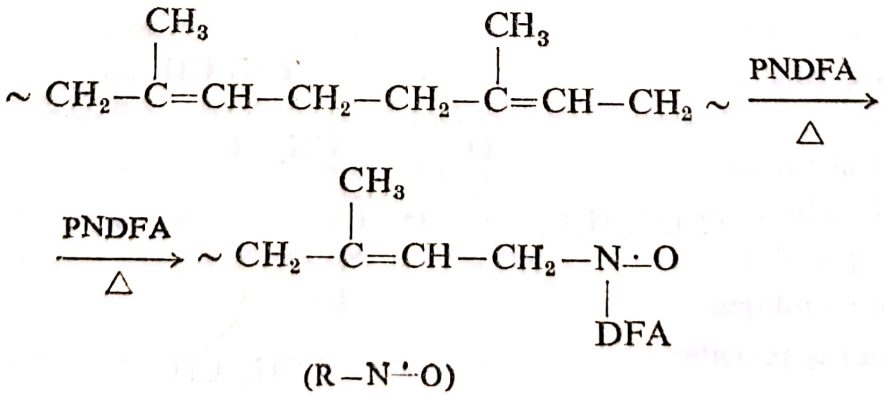
Studiind cinetica consumului PNDFA și a dietil-*p*-nitrozoanilinei (DENA) în reacțiile acestora cu poliizoprenul, s-a constatat că viteza reacției practic nu depinde de concentrația nitrozo-derivatului [9, 10]. În schimb, creșterea temperaturii accelerează puternic procesul de legare a PNDFA și pe cel de destrucție macromoleculară [10, 14].

Analizînd conținutul de PNDFA legat în diferite fracții ale poliizoprenului modificat, s-a constatat că acesta scade pe măsură ce crește masa moleculară a fracției de polimer modificat (vezi tabelul 1) [15]. Dintr-o astfel de dependență se poate trage concluzia că PNDFA nu se leagă statistic de-a lungul catenei polimere ci preponderent la capetele ei.

Spectrele IR și RMN ale produșilor de reacție pot fi bine explicate dacă se admite că în procesul modificării nu este afectată dubla legătură și că scindarea macromoleculară are loc probabil între două unități izoprenice [11].

Avînd în vedere faptele experimentale prezentate, este probabil că în procesul modificării poliizoprenului cu PNDFA se desfășoară următoarele reacții:

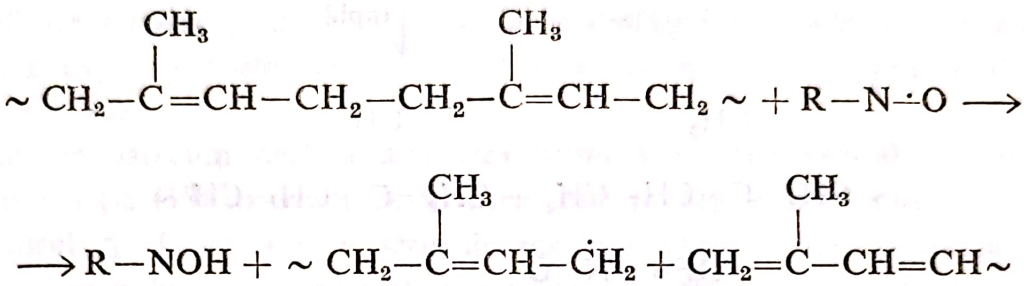
— formarea radicalilor nitroxil prin captarea de către PNDFA, care funcționează ca *spin-traping*, a macroradicalilor alchil formați prin scindarea sensibilizată a legăturii dintre două unități izoprenice:



(13)

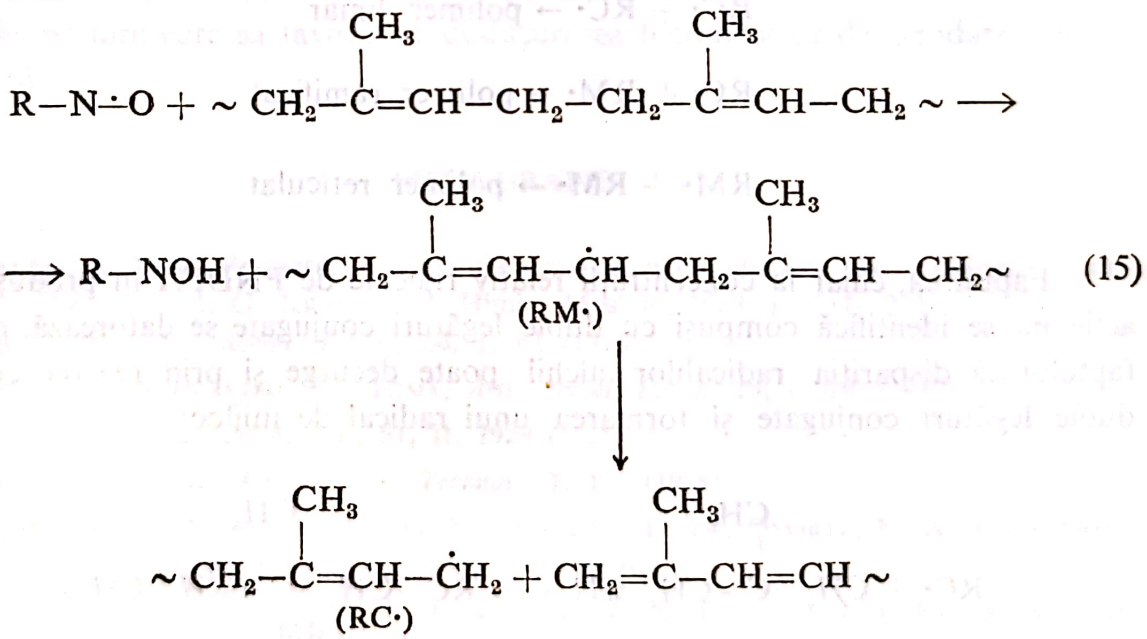
Această reacţie este uşurată de orice factor △ care favorizează ruperea catenei polimere (temperatura, lumina, iniţiatorii radicalici, sensibilizatorii etc.);

— dispariţia radicalilor nitroxil. Aşa cum s-a arătat, şi pe perioada de dispariţie a radicalilor nitroxil, masa moleculară continuă să scadă, ceea ce probabil se datorează faptului că radicalii nitroxil funcţionează ca iniţiatori radicalici. De aceea, prin analogie cu [16], se poate admite că dispariţia radicalilor nitroxil se desfăşoară după reacţia:



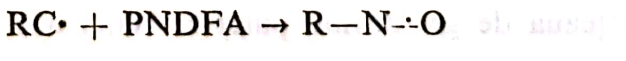
(14)

Probabil că în unele condiţii reacţia aceasta poate decurge în două trepte: extragerea hidrogenului de la o altă macromoleculă şi descompunerea macroradicalului de mijloc (RM·) format, în produşii reacţiei [14]:



(15)

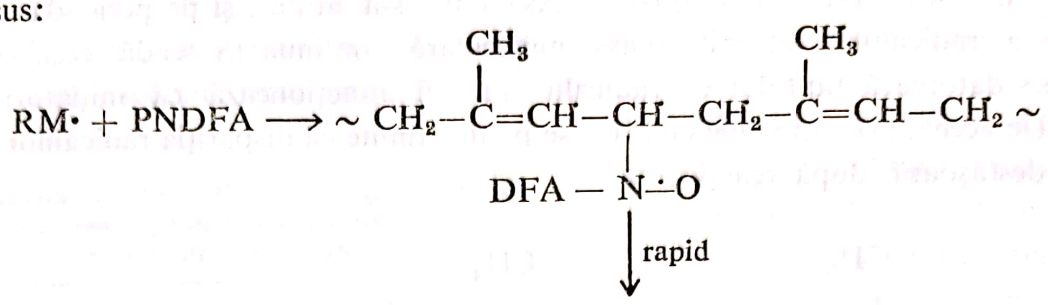
— reformarea radicalilor nitroxil dacă în sistem există PNDFA, prin captarea imediată a macroradicalilor alchil formaţi în urma reacţiilor (14) şi (15):



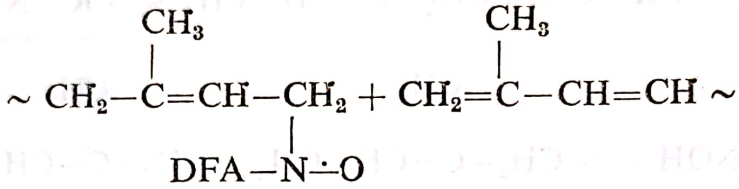
(16)

Scanned with OKEN Scanner

Probabil că radicalul de mijloc (RM·) imediat după captarea sa de către PNDFA se disproporționează cu formarea aceluiași tip de radical nitroxil ca și mai sus:



(17)



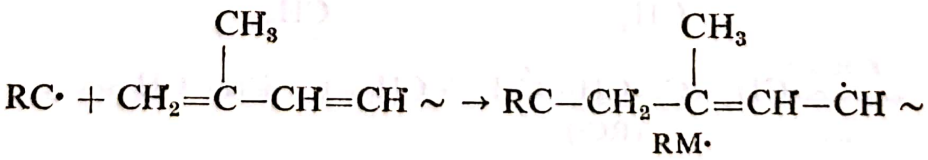
— dispariția radicalilor alchil în momentul în care în sistem nu mai există PNDFA. În timpul acestei dispariții se poate forma polimer ramificat sau chiar reticulat, în funcție de cantitatea de macroradicali (și deci de PNDFA).

$$RC\cdot + RC\cdot \rightarrow \text{polimer liniar} \qquad (18)$$

$$RC\cdot + RM\cdot \rightarrow \text{polimer ramificat} \qquad (19)$$

$$RM\cdot + RM\cdot \rightarrow \text{polimer reticulat} \qquad (20)$$

Faptul că, chiar la concentrații relativ ridicate de PNDFA în produșii de reacție nu se identifică compuși cu duble legături conjugate se datorează, probabil, faptului că dispariția radicalilor alchil poate decurge și prin reacția cu aceste duble legături conjugate și formarea unui radical de mijloc:



(21)

Dacă reacția se desfășoară în atmosferă de aer atunci este posibil ca radicalii alchil să fie captați de către oxigen cu formare de radicali peroxi care la rîndul lor pot induce în sistem reacții de scindare a altor macromolecule, iar în cazul în care rețeaua de gel devine puternic reticulată ei devin imobilizați în sis-

Scanned with OKEN Scanner

tem şi se păstrează ca atare durate de timp foarte lungi. Întrucît în acest caz durata de viaţă lungă este determinată de imobilizare, mai corect este să se scrie că la formarea acestor radicali peroxi participă numai radicali de mijloc RM·, care faţă de RC· au o mobilitate mai scăzută:

$$RM\cdot + O_2 \rightarrow RM{-}O\dot{-}O \qquad (22)$$

Admiţînd în conformitate cu mecanismul propus, că în timpul procesului de modificare a poliizoprenului cu PNDFA se desfăşoară complexul de reacţii propus, pot fi explicate toate variaţiile de proprietăţi observate experimental şi prezentate mai sus.

Rămîne oarecum neclară formarea primară a macroradicalilor poliizoprenului din reacţia (13) în condiţiile în care acest proces nu este iniţiat din exterior prin factorul Δ. Practica şi o serie de rezultate experimentale arată că poliizoprenul este un polimer care păstrat în condiţii normale suferă relativ uşor procese de degradare. Nitrozo-derivatul funcţionînd ca un captator de spin, captează macroradicalii formaţi în urma acestor procese iar în continuare radicalul nitroxil va fi cel care va induce reacţii înlănţuite de degradare şi legare a PNDFA. Este de asemenea probabil ca PNDFA să joace el însuşi rolul unui sensibilizator şi deci în sistemul poliizopren + PNDFA să se desfăşoare procese de transfer de energii de excitare care să favorizeze desfăşurarea fenomenelor de scindare macromoleculară.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Harris, R. Wise, Promotorî usilenia elastomerov napolniteliami, în: „Usilenie elastomerov", red. G. Krauss, Ed. Himia, Moskva, 1968, p. 211–233.
2. L. Alessandri, *Atti Accad. Lincei*, **24**, I, 62 (1915).
3. A. Angeli, L. Alessandri, R. Pegma, *Atti. Accad. Lincei*, **19**, I, 650 (1910).
4. L. Alessandri, *Gazz. chim. ital.*, **51**, II, 1929 (1921).
5. G. Bruni, E. Geiger, *Rubb. Chem. Technol.*, **1**, 177 (1928).
6. L. S. Jerebkova, A. S. Şaşkov, T. N. Dumaeva, E. Ya. Devirtz, F. A. Galil-Oglî, *Vysokomol. soedineniya*, **11** (A), 227 (1969).
7. S. M. Kavun, T. V. Fedorova, G. I. Akinşina, Z. N. Tarasova, I. V. Hodjaeva, *Vysokomol. soedineniya*, **15** (A), 2378 (1973).
8. S. M. Kavun, S. N. Shankin, *Vysokomol. soedineniya*, **21**(A), 1026 (1979).
9. L. M. Kogan, V. A. Kroll, L. M. Davîdova, N. B. Monastîrskaia, O. I. Belgorodskaia, *Vysokomol. soedineniya*, **18**(A), 1076 (1976).
10. L. M. Kogan, V. A. Kroll, N. B. Monastîrskaia, V. S. Fichtengolts, *Kauchuk i rezina*, *10*, 20 (1979).

Scanned with OKEN Scanner

11. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, D. Isbășescu, G. Stănescu, F. Chiraleu, în acest volum, p. 198.
12. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, O. Frangu, în acest volum, p. 184.
13. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, V. Apostol, în acest volum, p. 192.
14. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Gruber, D. Isbășescu, în acest volum, p. 207.
15. V. I. Valuev, L. M. Kogan, T. A. Lemeșeva, N B. Monastîrskaia V. S. Fichtengolts, V. A. Kroll, R. A. Șliahter, *Prom. sint. cauch.*, *7*, 8 (1982).
16. B. A. Dolgoplosk, B. L. Erusalimskii, E. I. Tiniakova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR OHN*, *4*, 469 (1958); B. A. Dolgoplosk, E. I. Tiniakova, „Generirovanie svobodnyh radikalov i ih reakții", Ed. Nauka, Moskva, 1982, p. 66.

Scanned with OKEN Scanner

CARACTERIZAREA AMESTECURILOR PE BAZĂ DE *cis*-1,4-POLIIZOPREN MODIFICAT CU DERIVAȚI NITROZO*)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN,
C. DRĂGUȘ, CAMELIA VARTOLOMEU, V. GRUBER

Principala întrebuințare a cauciucului poliizoprenic sintetic este în industria de anvelope, unde înlocuiește total sau parțial cauciucul natural în amestecurile de cauciuc. Una din tendințele actuale ce se manifestă în industria de anvelope constă în creșterea ponderii celor de construcție radială, în volumul total de producție al anvelopelor. Particularitățile tehnologice de confecționare a acestui tip de anvelope, impun ca amestecul crud, la faza de confecție să aibă o rezistență la rupere mai ridicată în vederea evitării unor fenomene nedorite ca ruperea amestecului sau desprinderea de pe cord. Din păcate cauciucul poliizoprenic sintetic, spre deosebire de cel natural, nu conferă amestecurilor crude valorile necesare ale rezistenței, ceea ce împiedică înlocuirea totală a cauciucului natural în confecționarea acestui tip de anvelope.

Proprietatea care reflectă această comportare a amestecului nevulcanizat se numește *rezistența în stare crudă* și este definită ca diferența între valorile rezistenței la rupere (σ_r) și a rezistenței la fluaj (σ_f) a unui amestec de cauciuc nevulcanizat.

Îmbunătățirea acestei caracteristici se poate face în mai multe feluri, care se pot clasifica după mai multe criterii:

— după natura fenomenului de modificare:
  — modificare chimică, prin reacții polimer-analoge,
  — modificare fizică, prin amestecare sau compoundare;
— după natura substanțelor folosite în modificare;

*) Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7 — 10 septembrie 1981.

Scanned with OKEN Scanner

— după etapa tehnologică la care se face modificarea:
— în timpul procesului de sinteză a cauciucului,
— în timpul confecționării anvelopei.

În lucrarea de față s-a studiat posibilitatea creșterii rezistenței în stare crudă a amestecurilor de poliizopren sintetic prin modificare chimică în timpul sintezei cauciucului folosind în acest scop unii derivați nitrozo de tipul R — N = O, în care R este difenilamină sau difenilhidroxilamină.

În vederea caracterizării s-au realizat amestecuri tehnice a căror rețeptură se prezintă în tabelul 1 unde sînt trecute condițiile de lucru și utilajul folosit.

Tabelul 1

Receptura amestecului

	Părți gr.
Cauciuc poliizoprenic	100
Stearina	2
Oxid de zinc	5
Negru de fum HAF	35
Vulcacit CZ	0,7
Sulf	2,25

Utilajul, valț Troster; temperatura de lucru, 90° C; timpul de amestecare, 13 minute.

Modul de determinare a rezistenței în stare crudă este următorul: din foile de amestec se trage pe valț o foaie de circa 2 mm grosime din care se decupează plăcuțe ce se învelesc în celofan și apoi se presează în presa de vulcanizare timp de 5 min la 110°C sau 10 min la 103°C. Se selecționează plăcuțele cu fețele cît mai netede și mai omogene, din care se ștanțează epruvetele de secțiune dreptunghiulară, cu dimensiunile 10 × 2 × 0,2 cm. Curbele efort-alungire în stare crudă se înregistrează la un dinamometru. Distanța între repere marcată pe epruvete este de 2 cm, iar deplasarea elementelor se face cu o viteză de 50 cm · min^{-1}.

Au fost studiate 7 mostre de poliizopren modificat, comparativ cu o mostră de cauciuc natural și o mostră de poliizopren sintetic tip CAROM 2230. Mostrele de cauciuc poliizoprenic modificat diferă între ele prin natura modificatorului folosit (probele 1—6 de proba 7), prin cantitatea de modificator introdusă, precum și prin faza tehnologică în care se introduce modificatorul și modul de introducere.

În tabelul 2 sînt prezentate caracteristicile fizico-chimice și indicatorii viscoelastici ai cauciucului precum și indicatorii fizico-mecanici ai amestecului crud și ai vulcanizatelor. La prelucrarea cauciucului și la determinarea caracteristicilor nu s-au observat diferențe între probele de referință și cele modificate.

Din analiza valorilor prezentate în tabelul 2 rezultă că din punctul de vedere al caracteristicilor fizico-chimice au loc unele modificări ale maselor moleculare,

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2

Caracteristicile fizico-chimice, visco-elastice şi fizico-mecanice ale mostrelor de poliizopren studiate

	CN	CAROM 2230	1	2	3	4	5	6	7
Proprietăţi fizico-chimice									
Conţinut modificator, %	—	—	0,3	0,12	0,23	0,10	0,20	0,17	0,25
Gel total, % *)	25	24	28	18	38	21	36	35	19
Indice gonflare gel, σ*)	38	26	22	12	11	20	14	10	22
η_{inh}^{25}, dl.g^{-1}*)	1,64	1,15	1,47	1,41	1,82	1,70	2,65	1,18	1,52
Proprietăţi visco-elastice									
Viscozimetru Mooney									
Viscozitate Mooney, uM	70	68	67	65	63	58	64	62	63
Timp scorcing, T_5, 130°, min	11′20″	12′24″	11′36″	11′36″	9′48″	12′06″	10′06″	12′48″	10′54″
Reometru Monsanto TR 100, arc ±3; *30 min, 160°C*									
Moment reometric minim, M_{min}, ur	19	24	28	28	28	24	28	24	20
Moment reometric maxim, M_{max}, ur	73	64	77	79	80	80	84	74	76
Timp prevulcanizare T_2, min	3′	2′30″	2′45	2′45	2′15	2′45	2′15	2′45	2′45″
Timp optim vulcanizare T_{90}, min	6′	7′	6′30	6′30	6′	6′15	6′15	6′	7′45″
Indicatori fizico-mecanici									
Amestec crud (10′ × 105°C)									
Rezistenţa la rupere, σ_r, MPa	2,2	0,3	0,9	0,75	0,8	0,11	0,8	1,2	1,3
Rezistenţa fluaj, σ_f, MPa	0,5	0,3	0,2	0,26	0,57	0,27	0,3	0,3	0,3
$(\sigma_r - \sigma_f)$, MPa	1,7	0	0,7	0,49	0,23	0,83	0,5	0,9	1,0
Alungire relativă, %	600	1600	1025	960	780	520	495	760	690
Amestec vulcanizat (40′ × 135°C)									
Modul 300%, MPa	12,5	10,7	10	9,7	10,2	8,5	11,0	10,3	9,9
Rezistenţa la rupere, σ_r, MPa	27,6	27,2	27,4	27,6	27,4	27,2	28,2	27,8	27,6
Alungire relativă, %	485	495	415	345	300	360	340	395	365
Duritate, °Sh	62	60	60	58	61	59	61	60	60

*) Determinate în heptan, 25°C.

Scanned with OKEN Scanner

ale conținutului de gel și ale indicelui său de gonflare. Aceste schimbări nu influențează însă principalele caracteristici visco-elastice determinate pe viscozimetrul Mooney și pe reometrul Monsanto. Deci modificarea nu influențează cinetica de vulcanizare.

Indicatorii fizico-mecanici ai amestecului vulcanizat studiați (modulul 300%, rezistența la rupere, alungirea relativă și duritatea Shore) nu se schimbă semnificativ prin modificare, cu excepția alungirii la rupere ale cărei valori sînt cu 20—40 % mai scăzute decît cele ale cauciucului natural, ceea ce ar putea fi explicat prin conținutul de gel relativ ridicat și indicii de gonflare mai mici ai acestuia.

Din punctul de vedere al indicatorilor fizico-mecanici ai amestecului crud, se remarcă o creștere substanțială a rezistenței în stare crudă a mostrelor de poliizopren modificat față de CAROM 2230, în condițiile în care valorile celorlalți

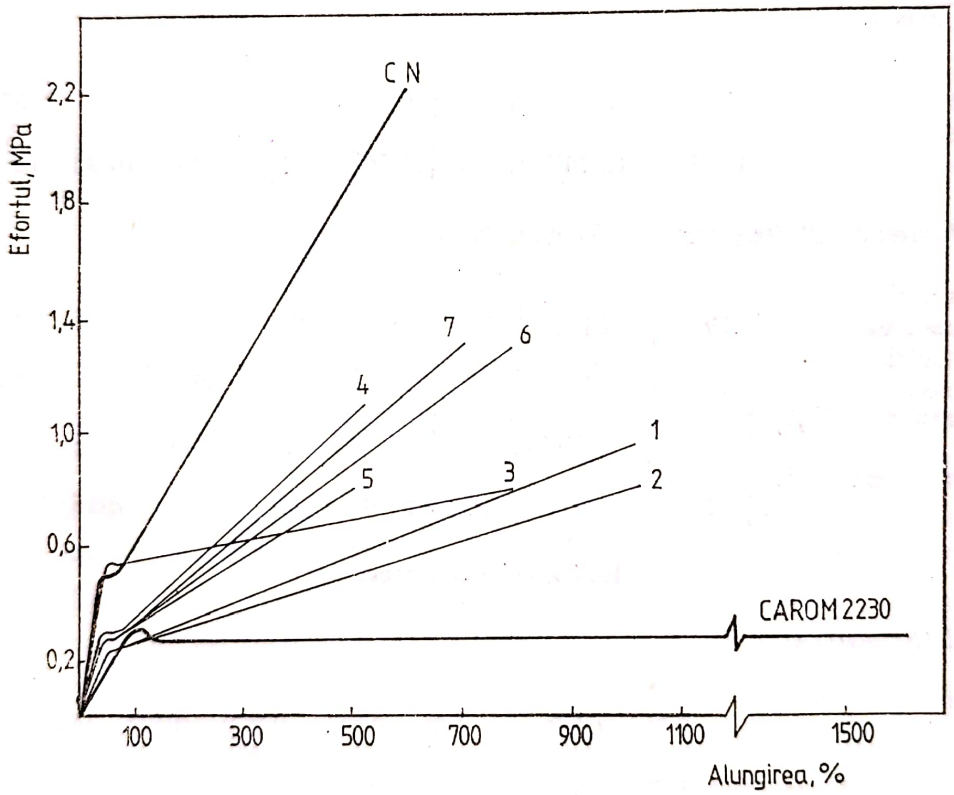


Fig. 1. — Curbele efort-alungire ale mostrelor de poliizopren studiate.

indicatori rămîn în limite convenabile din punct de vedere practic. Îmbunătățirea rezistenței în stare crudă se poate pune în evidență mai bine prin intermediul curbelor efort-alungire prezentate în figura 1.

Avînd în vedere că modificatorii folosiți sînt din clasa unor compuși care au un radical R ce conține grupări stabilizatoare, s-a studiat comportarea mostrelor de poliizopren la îmbătrînire termică la 90°C, prin intermediul indicilor de păstrare

Scanned with OKEN Scanner

a rezistenței și alungirii la rupere după perioade de timp diferite (în afara probelor 6 și 7 care conțin cîte 0,08% DPPD, celelalte probe modificate nu conțin stabilizatori). Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 3. Din analiza acestor date se poate trage concluzia că introducerea modificatorului în catena polimeră, pe lîngă o creștere a rezistenței în stare crudă, asigură și un efect stabilizator. Se observă însă că valorile indicelui de păstrare al rezistenței la rupere sînt mai mici la mostrele modificate, mai ales la perioade de îmbătrînire mai mari.

Tabelul 3

Indicele de păstrare a rezistenței și alungirii la rupere după îmbătrînire termică la 90° C

Mostra	I_R				I_{Al}			
	inițial	1 zi	3 zile	5 zile	inițial	1 zi	3 zile	5 zile
CN	100	85	74	63	100	97	71	60
CAROM	100	85	74	63	100	99	88	65
1	100	81	77	46	100	78	75	65
2	100	72	64	40	100	98	83	70
3	100	76	42	30	100	83	73	68
4	100	75	52	45	100	92	90	75
5	100	83	56	47	100	93	76	72
6	100	90	72	58	100	88	68	60
7	100	90	68	50	100	90	75	63

$$I_R = \frac{\text{Rezistența la rupere după îmbătrînire}}{\text{Rezistența la rupere inițială}} \times 100$$

$$I_{Al} = \frac{\text{Alungirea la rupere după îmbătrînire}}{\text{Alungirea la rupere inițială}} \times 100$$

În concluzie, se poate spune că prin modificarea poliizoprenului cu derivați nitrozo (PNDFA; PNDFHA) se ameliorează în mod sensibil rezistența în stare crudă a amestecurilor și în același timp se asigură un efect stabilizator.

În ceea ce privește proprietățile fizico-mecanice ale vulcanizatelor acestea se înrăutățesc, existînd posibilitatea de menținere a lor în limite acceptabile din punct de vedere practic.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

DESPRE POSIBILITĂȚILE DE CREȘTERE A GRADULUI DE ÎNLOCUIRE A CAUCIUCULUI NATURAL CU POLIIZOPREN MODIFICAT CU *para*-NITROZODIFENILAMINĂ, ÎN AMESTECURI PENTRU CONFECȚIONAREA DE ANVELOPE *)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER,
C. DRĂGUȘ, CAMELIA VARTOLOMEU, ELENA GABRIELA BADEA

cis-1,4-Poliizoprenul obținut în prezența catalizatorilor de tip Ziegler-Natta este analogul sintetic al cauciucului natural [1]. Această analogie se reflectă în proprietățile fizico-chimice și fizico-mecanice permițînd înlocuirea în anumite proporții a cauciucului natural în compozițiile pentru anvelope [1, 2]. Cu toate acestea, unele amestecuri pe bază de cauciuc poliizoprenic sintetic (CAROM 2230 sau CAROM 2200), folosite la confecționarea anvelopelor radiale, creează dificultăți majore în procesul fabricării [3]. Dificultățile se datorează în special rezistenței în stare crudă scăzute a amestecurilor nevulcanizate, ceea ce duce la discontinuitatea alimentării cu amestec de cauciuc a calandrelor de gumare și a extruderelor de profilare, profilarea defectuoasă la viteze mari, rarefierea cablurilor de cord pe toba elastică și desprinderea îmbinării flancurilor în timpul expandării la faza II de confecție a anvelopelor în construcție radială.

Așa cum s-a arătat prin modificarea poliizoprenului, introducînd *para*-nitrozodifenilamină în polimerizatul dezactivat și eventual spălat, se poate obține o îmbunătățire sensibilă a rezistenței în stare crudă a amestecurilor conținînd poliizopren modificat [3]. Îmbunătățirea rezistenței în stare crudă fiind rezultatul unei reacții chimice, este însoțită de o serie de modificări ale altor proprietăți. Poliizoprenul modificat cu *para*-nitrozodifenilamină are o stabilitate termooxidativă mai bună față de poliizoprenul obișnuit dar modificarea caracteristicilor moleculare

* Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 28—29 ianuarie 1983.

ale polimerului (masa moleculară a fracţiei sol, conţinutul şi structura gelului) conduc la o înrăutăţire a caracteristicilor fizico-mecanice ale vulcanizatelor.

În aceste condiţii creşterea gradului de înlocuire a cauciucului natural în industria de anvelope trebuie să fie privită sub următoarele aspecte:

— în ce măsură modificările de structură afectează caracteristicile fizico-mecanice şi tehnologia realizării acelor amestecuri în care valoarea rezistenţei în stare crudă este determinantă;

— care este proporţia de cauciuc natural ce poate fi înlocuită cu poliizopren modificat, în amestecurile specifice, în condiţiile păstrării în limite acceptabile a caracteristicilor în stare crudă cît şi vulcanizată.

Pentru evaluarea rezistenţei în stare crudă şi a proprietăţilor poliizoprenului modificat au fost utilizate două compoziţii de cauciuc: compoziţia de probă tehnică (STAS 8365/73) şarjată cu 35 părţi negru de fum HAF şi compoziţia aplicativă pentru gumare cord metalic şarjată cu 55 părţi negru de fum HAF.

Tabelul 1

Caracteristicile fizico-chimice ale mostrelor de poliizopren folosite

Mostrele de poliizopren / Caracteristici	CN	CAROM 2230	PIM_1	PIM_2
Caracteristicile de sinteză				
Cantitate PNDFA introdusă, %	—	—	0,5	0,6
Tipul stabilizatorului	—	Neozon D / DPPD	DPPD	Neozon D / DPPD
Concentraţia stabilizatorului introdus, %	—	0,4—0,8 / 0,2—0,5	0,1	0,6 / 0,3
Caracteristici polimeri				
Gel total, %	25	28	36	30
Indice gonflare gel total	36	26	24	20
η^{s}_{inh} în toluen 20°C, dl·g^{-1}	3,98	3,36	1,48	2,68
Gel fix, %	10	22	34	26
η^{sb}_{inh}, toluen, 20°C, dl·g^{-1}	4,02	4,12	1,87	2, 75

Observaţii: η^{s}_{inh} şi η^{sb}_{inh} sînt viscozităţile inerente după determinarea gelului total, respectiv a gelului fix.

Experimentările s-au efectuat comparativ cu cauciuc natural şi CAROM 2230 iar compoziţiile au fost realizate pe valţ de laborator.

Caracteristicile fizico-chimice ale mostrelor de poliizopren folosite sînt prezentate în tabelul 1.

Din analiza rezultatelor prezentate în tabelul 2 se poate constata că poliizoprenul modificat are o rezistenţă în stare crudă a amestecurilor, superioară

Scanned with OKEN Scanner

celor pe bază de CAROM 2230 atît în proba tehnică cît și în compoziția de gumare, dar sub nivelul cauciucului natural. Caracteristicile în compoziția aplicativă determinate pe viscozimetrul Mooney și reometrul Monsanto sînt asemănătoare cu cele ale probelor de referință CN sau CAROM atît în proba tehnică cît și în compoziția de gumare.

Tabelul 2

Caracteristicile fizico-mecanice ale amestecurilor studiate

Tip compoziție	Proba tehnică			Compoziția de gumare cord metalic		
Cauciucul	CN	CAROM	PIM_1	100 p CN	100 p CAROM	100 p PIM_2
Caracteristicile amestecurilor crude						
Rezistență la fluaj, σ_f, kgf·cm^{-2}	0,3	0,28	0,34	5,2	3,7	4,3
Rezistență la rupere, σ_r, kgf·cm^{-2}	15,8	0,2	13,6	16,5	3,8	8,8
Rezistență în stare crudă, $\sigma_r - \sigma_f$, kgf·cm^{-2}	15,5	0,08	13,26	11,3	0,1	4,5
Alungire relativă, %	895	1885	685	880	960	910
Viscozimetru Mooney						
— viscozitate Mooney, $ML(1+4)$ 100°C, uM	75,5	70,6	63,1	83	81	70
—timp de scorcing, T_5, 130°, min	13′25″	15′25″	12′35″	10′7″	9′0″	14′5″
— $T_{35}-T_5$, 130°, min	3′15″	5′25″	3′10″	13′8″	15′5″	16′2″
Proprietăți visco-elastice și fizico-mecanice						
Reometru Monsanto, TR 100, 30′×160°C	arc 3°	arc 3°	arc 3°	arc 1°	arc 1°	arc 1°
— moment maxim, M_{max} u.r.	95	75	92,5	52,3	56,4	52
— moment minim, M_{min} u.r.	17	21	17	9,2	13,4	13,2
— timp de prevulcanizare, T_{20}, min	2′40″	3′	3′20″	3′7″	3′6″	3′9″
— timp optim de vulcanizare, T_{90}, min	5′30″	7′45″	6′30″	11′87″	12′4″	12′0″
Vulcanizare la optim	40′×135°	40′×135°	40′×135°	15′×160°	15′×160°	15′×160°
— modul 300%, kgf·cm^{-2}	138	113	163	167	154	154
— rezistență la rupere, kgf·cm^{-2}	270	268	243	207	208	200
— alungire relativă, %	467	480	390	425	467	475
— alungire remanentă, %	16	16	12			
— rezistență la sfîșiere, kgf·cm^{-1}	157	126	90			
— duritate, °Sh	64	63	67	69	66	67

Proba tehnică scoate în evidență o înrăutățire a proprietăților de rezistență și alungire la rupere a vulcanizatelor din poliizopren modificat.

Dat fiind că în amestecurile de gumare, nu se atinge totuși valoarea rezistenței în stare crudă caracteristică amestecurilor cu cauciuc natural, a fost studiată

Scanned with OKEN Scanner

influența raportului dintre conținutul de cauciuc natural, CAROM-2230 și PIM_2 asupra caracteristicilor amestecurilor în stare crudă și vulcanizată.

S-au ales următoarele compoziții de referință: compoziția cu 100 p CN; compoziția cu 50 p CN și 50 p CAROM 2230 — compoziție ce se practică curent în producția de anvelope radiale; compoziția cu 100 p CAROM 2230, compoziție ce nu s-a putut utiliza în producție fiind nesatisfăcătoare din punctul de vedere al rezistenței în stare crudă.

Tabelul 3

Influența raportului dintre diferite tipuri de cauciuc asupra proprietăților compoziției de gumare cord metalic

Compoziția (p. gr) / Indicatorii							
	CN	100	50	—	25	25	25
	CAROM 2230	—	50	—	50	25	—
	PIM_2	—	—	100	25	50	75
Caracteristici în stare crudă							
Rezistență la rupere σ_r, kgf·cm^{-2}		16,5	11	3,8	8,7	9,4	11,5
Rezistență la fluaj, σ_f, kgf·cm^{-2}		5,2	5	3,7	4,7	4,2	4,7
$\sigma_r - \sigma_f$, kgf·cm^{-2}		11,3	6,0	0,1	4,0	5,2	6,8
Alungire relativă, %		880	850	960	910	900	900
Viscozimetru Mooney							
— viscozitate Mooney, $ML(1+4)$ 100°C, u.M.		83	84	81	80	76	73
— timp de scorcing T_5, 130°C, min		10′7″	9′7″	9′0″	8′5″	10′3″	9′8″
— $T_{35} - T_5$, 130°C, min		13′8″	15′3″	15′5″	15′8″	16′7″	17′0″
Caracteristici visco-elastice și fizico-mecanice							
Reometru Monsanto, TR 100, arc 1°, 30′ × 160°C							
— moment minim, M_{min},		9,2	9,8	13,4	9,6	9,0	12,8
— moment maxim, M_{max}		52,3	52,2	56,4	50,7	48,8	53,0
— timp de prevulcanizare, T_2; min		3′7″	3′7″	3′6″	3′75″	4′0″	4′1″
— timp optim de vulcanizare, T_{90}, min		11′87″	13′25″	12′4″	12′0″	12′75″	12′3″
Vulcanizare la optim, 15′ × 160°C							
— modul 300%, kgf·cm^{-2}		167	168	154	166	178	163
— rezistență la rupere, kgf·cm^{-2}		207	211	208	211	228	203
— alungire relativă, %		425	470	467	500	477	480
— duritate, °Sh		69	66	66	65	66	66

Scanned with OKEN Scanner

Amestecurile au fost efectuate pe valț la 70°C, timp de 20 min.

Conform datelor tabelului 3, compoziția experimentală formată din 25 p CN/75 p PIM_2 prezintă valorile cele mai ridicate ale rezistenței în stare crudă dintre amestecurile conținînd PIM. Aceste valori sînt asemănătoare cu compoziția 50 p CN/50 p CAROM 2230 care se practică în mod curent. Totodată se constată că ceilalți indicatori ai compoziției experimentale nu sînt afectați.

Datele prezentate permit următoarele constatări:

Caracteristicile amestecurilor în stare crudă pe bază de cauciuc poliizoprenic modificat sînt superioare celor obținute pe bază de poliizopren obișnuit atît pe proba tehnică cît și pe compoziția de gumare cord metalic, dar rămîn sub nivelul cauciucului natural.

Rezultatele obținute în fază de laborator, indică posibilitatea reducerii conținutului cauciucului natural în compoziția de gumare a cordului metalic prin utilizarea cauciucului poliizoprenic modificat, nivelul de înlocuire urmînd să se stabilească pe baza experimentării semiindustriale, a realizării de anvelope și a verificării comportării lor în probe de stand și exploatare.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, „Polimerizarea stereospecifică a izoprenului", Edit. Academiei, București, 1979.
2. E. Ceaușescu, „Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari". Edit. Academiei și Institutul Central de Cercetări Chimice, București, 1974, p. 159.
3. E. Ceaușescu, S. Bittman, C. Drăguș, C. Vartolomeu, V. Gruber, în acest volum., p. 225.
4. E. Ceaușescu, S. Bittman, E. G. Badea, E. Buzdugan, V. Gruber, A. Ciupițoiu, V. Bozgan, în acest volum, p. 463.

Scanned with OKEN Scanner

EFECTUL RANFORSANT ÎN AMESTECURILE PE BAZĂ DE CAUCIUCURI MODIFICATE CU NITROZO-DERIVAȚI*)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER,
C. DRĂGUȘ, CAMELIA VARTOLOMEU, PAULA LEBĂDĂ,
VIORICA APOSTOL

Ideea realizării unui efect ranforsant în amestecurile de cauciuc este destul de veche și urmărea, în general, obținerea unor vulcanizate cu caracteristici fizice superioare. Astfel, în jurul anilor '40 se constatase experimental că prelucrînd un timp mai îndelungat amestecurile crude de cauciuc natural și negru de fum se obține o omogenitate mai avansată a amestecurilor crude și un efect ranforsant în vulcanizate. Tot cam în aceeași perioadă s-a observat că același efect de omogenizare a amestecurilor și de îmbunătățire a proprietăților vulcanizatelor poate fi obținut la temperaturi mai scăzute și durate mai mici de amestecare dacă în amestec se adaugă nitrozoderivați [1].

Odată cu dezvoltarea industriei de cauciuc poliizoprenic sintetic, interesul față de nitrozo-derivați a revenit din nou la ordinea zilei, dar într-un nou context, urmărindu-se de această dată îmbunătățirea nu atît a proprietăților vulcanizatelor cît mai ales a amestecurilor în stare crudă. Aceasta se datorește faptului că deși este similar cauciucului natural, cauciucul poliizoprenic sintetic nu-l poate înlocui în toate compozițiile folosite în industria de anvelope. Acest lucru se resimte cel mai pregnant la încercările de a crește ponderea cauciucului sintetic în unele amestecuri folosite în industria anvelopelor radiale și a celor de mare gabarit. Motivul major care împiedică această înlocuire este determinat de rezistența scăzută în stare crudă a amestecurilor pe bază de cauciuc sintetic. Prin rezistență în stare crudă se înțelege diferența între rezistența la rupere (σ_r) și rezistența la fluaj (σ_f) ale

*) Lucrare prezentată la al II-lea seminar româno-american de polimeri, București. 11–15 septembrie 1983.

amestecului nevulcanizat [2]. În general se consideră că un cauciuc are rezistență în stare crudă dacă $\sigma_r > \sigma_f$ și cu cît această diferență este mai mare, cu atît este mai mare rezistența în stare crudă. Dacă la amestecul pe bază de cauciuc natural $\sigma_r - \sigma_f \gg 0$, în amestecurile pe bază de poliizopren sintetic $\sigma_r - \sigma_f \simeq 0$ sau chiar < 0.

Cercetările efectuate pentru înlăturarea acestui inconvenient au arătat că una din căi este modificarea cauciucului poliizoprenic cu derivați nitrozo (v. fig. 1, p. 228), [2]. Modificarea se poate realiza folosind o gamă destul de mare de derivați nitrozo iar introducerea acestora poate fi făcută fie în momentul preparării amestecurilor, fie la sinteza cauciucului [3].

Urmărind să găsească cauzele care determină diferențele de rezistență în stare crudă între cauciucul natural și poliizoprenul sintetic, Marey a observat că în amestecurile pe bază de cauciuc natural în stare alungită, la temperatura ambiantă apare o fază cristalină al cărei conținut crește cu creșterea alungirii și cu scăderea temperaturii. În amestecurile de cauciuc sintetic acest fenomen se manifestă și el dar în condiții de temperatură mult mai joasă față de cele utilizate în prelucrare [4]. Se poate spune deci că în cazul cauciucului natural avem de a face cu o coincidență avantajoasă datorată faptului că apariția și dezvoltarea fazei cristaline au loc exact în condițiile folosirii practice. Atîta vreme cît amestecul se află în stare nealungită, conținutul de fază cristalină, chiar dacă există, este relativ mic ceea ce permite o prelucrare ușoară. În momentul în care, la confecționarea anvelopelor radiale, amestecul este supus alungirii, în masa sa apare faza cristalină care asigură efectul ranforsant dorit. În cazul poliizoprenului sintetic fenomenul de autoranforsare la alungire se manifestă la temperaturi mai scăzute decît cele din practica industrială și din această cauză la alungire amestecul „curge", cu alte cuvinte $\sigma_r < \sigma_f$, ceea ce conduce la efecte nedorite. Cu ajutorul mecanismului expus mai sus pot fi înțelese și încercările de a ranforsa cauciucul sintetic prin compoundare cu diferiți polimeri cristalini la temperatura ambiantă (gutapercă, polietilenă, polipropilenă, *trans*-polipentenamer) [5]. După cum se poate vedea din datele prezentate în tabelul 1, la temperatura ambiantă toți acești polimeri sînt în stare cristalină, ceea ce în cazul unei distribuiri omogene în masa de amestec asigură efectul ranforsant dorit. Inconvenientul major este determinat de necesitatea realizării amestecării la temperaturi relativ ridicate (peste temperatura de topire a fazei cristaline). În cazul *trans*-polipentenamerului există însă o dependență destul de mare între microstructură și temperatura de topire a stării cristaline, iar prin reglarea acesteia se poate obține un polimer cu rezistența în stare crudă analogă cu aceea a cauciucului natural. Trebuie însă menționat că existența în polimer a unei proporții prea mari de fază cristalină poate fi considerată un dezavantaj pentru că în acest

Scanned with OKEN Scanner

caz efectul ranforsant începe să se manifeste prea devreme, încă în acele faze ale procesului de confecţionare în care este necesar ca amestecul să curgă uşor.

Tabelul 1

Proprietăţile fizice ale unor polimeri care la temperatura ambiantă se află în stare cristalină [6]

Polimerul	T_g, °C	Temperatura de topire a fazei cristaline, °C
Cauciuc natural	−71	25−35
Gutapercă	−71	60−70
Polietilenă	−90	130
Polipropilenă	−35	—
trans-Polipentenamer (80% *trans*)	—	15−20

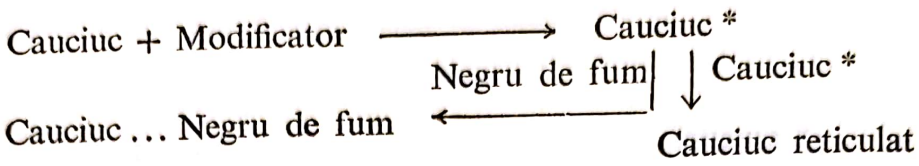
Încercînd să se stabilească factorii care determină diferenţele de rezistenţă în stare crudă între amestecurile pe bază de cauciuc natural şi cauciuc poliizoprenic sintetic, au fost studiate o serie de caracteristici fizico-chimice, cum sînt masa moleculară a fracţiei sol, conţinutul de gel, conţinutul de oligomeri, distribuţia maselor moleculare, compoziţia extractului acetonic, fiecare din acești factori putînd contribui într-o măsură oarecare la manifestarea diferenţei studiate. De asemenea, dacă în cauciucul natural toate unităţile *cis*-izoprenice sînt dispuse stereoregular şi după principiul de adiţie „cap-coadă", în poliizoprenul sintetic se pot forma şi structuri de tip „cap-cap" sau „coadă-coadă", care pot afecta capacitatea de cristalizare [6].

Pentru a explica cristalizarea observabilă roentgenografic la alungirea amestecurilor de cauciuc natural — negru de fum, Marey presupune ca fiind necesară formarea unei reţele de legături labile, care a fost pusă în evidenţă în amestecurile de tip breker atît pe bază de cauciuc natural cît şi în cele pe bază de poliizopren modificat cu diferiţi derivaţi nitrozo [7]. Dacă în cazul amestecurilor pe bază de cauciuc natural pentru explicarea capacităţii de a cristaliza şi de a forma reţeaua de legături labile se apelează atît la cristalizarea cauciucului ca atare cît şi la existenţa în polimer a unor grupe polare, de natură proteică încă neclară, în cazul poliizoprenului modificat cu nitrozo-derivaţi cauzele sînt de altă natură.

În general, pentru poliizoprenul modificat cu derivaţi nitrozo formarea reţelei de legături labile poate fi explicată prin acceptarea schemei generale de ranforsare chimică a amestecurilor în stare vulcanizată şi în conformitate cu care modificatorul, în urma reacţiei cu polimerul, formează pe catena acestuia centri activi (*)

Scanned with OKEN Scanner

care la rîndul lor pot interacționa cu suprafața activă a negrului de fum [1]:



În conformitate cu această schemă prezența negrului de fum este indispensabilă în asigurarea efectului ranforsant. În tabelul 2 sînt prezentate caracteristicile mecanice ale polimerilor neșarjați. Determinarea s-a făcut pe epruvete dreptunghiulare decupate din plăcuțe obținute prin presarea polimerilor respectivi la 105°C. Datele obținute au un caracter orientativ, întrucît este foarte dificil a se obține epruvete cu grosimi omogene, din care s-au eliminat toate incluziunile de aer. Se

Tabelul 2

Caracteristicile fizico-mecanice și visco-elastice ale unor probe de poliizopren

Indicatori \ Proba	Cauciuc natural SMR-20		CAROM 2230		Poliizopren modificat PIM_1	
	I	II	I	II	I	II
Proprietățile polimerului ca atare						
Rezistență la rupere, σ_r, kgf·cm^{-2}	1,75		0,5		0,8	
Rezistență la fluaj, σ_f, kgf·cm^{-2}	2,12		1,90		1,2	
Alungire relativă, %	30		30		30	
$\sigma_r - \sigma_f$, kgf·cm^{-2}	−0,37		−1,40		−0,40	
Proprietățile amestecului nevulcanizat						
Viscozitate Mooney, $ML(1+4)100°C$, uM	61,3	87,3	69,6	84	55	95
Rezistență la rupere, σ_r, kgf·cm^{-2}	11,4	23,75	4,7	4,3	5,44	16,0
Rezistență la fluaj, σ_f, kgf·cm^{-2}	2,4	5,13	4,5	3,68	3,29	4,3
$\sigma_r - \sigma_f$, kgf·cm^{-2}	9,0	18,62	0,2	0,62	2,15	11,7
Alungire relativă, %	682	420	1000	1000	862	550
Proprietățile amestecului vulcanizat						
Modul 300%, kgf·cm^{-2}	92	106	85	125	66	134
Rezistență la rupere, kgf·cm^{-2}	272	287	252	258	215	219
Alungire relativă, %	400	500	560	470	520	415
Alungire remanentă, %	12	16	16	12	16	12
Duritate, °Sh	61	64	57	67	53	62

	Cauciuc	Negru de fum HAF	Acid stearic	ZnO	Vulcacit CZ	Sulf
I, părți	100	35	2,0	5,0	0,7	2,25
II, părți	100	50	2,0	5,0	0,8	2,0

Scanned with OKEN Scanner

constată că toate cauciucurile studiate au valori scăzute ale rezistenței la rupere. În prezența negrului de fum aceste valori cresc în mod sensibil numai în cazul cauciucului natural și al poliizoprenului modificat (PIM), ceea ce ar confirma ipoteza de mai sus cu privire la inducerea în catena polimerului a unor centri activi în urma interacțiunii cauciucului cu nitrozo-derivatul. De asemenea se observă că valorile rezistenței în stare crudă depind de conținutul de negru de fum din amestecul de șarjare. Amestecurile cu mai mult negru de fum au valori sensibil mai mari ale rezistenței în stare crudă întrucît probabil crește proporția de astfel de legături între cauciuc și negru de fum. Această creștere a densității de legături labile conduce la o „durizare" mai accentuată a amestecurilor (crește viscozitatea Mooney, scade elasticitatea) capabile să formeze acest gen de legături. Aceleași particularități de comportare în absența și în prezența negrului de fum au fost observate și pe amestecuri conținînd toți ingredienții în afara negrului de fum [8].

Din datele prezentate în tabelul 2 precum și din cele din literatură se constată însă că prin modificare cu derivați nitrozo sînt afectate în sens negativ unele proprietăți fizico-mecanice ale vulcanizatelor, care constau în general în scăderea rezistenței la rupere și a alungirii relative, aceasta din urmă fiind afectată în același sens și de creșterea conținutului de negru de fum [2].

Mecanismul formării legăturilor labile „cauciuc-negru de fum" explică bine variațiile de proprietăți ale amestecurilor în stare crudă la concentrații relativ mici de nitrozo-derivat. S-a constatat însă că rezistența în stare crudă a amestecurilor pe bază de poliizopren, prezintă un maxim în funcție de cantitatea de nitrozo-derivat introdus [9]. În același timp, modificarea proprietăților vulcanizatelor indică desfășurarea unor fenomene care par să afecteze catena polimeră. Pentru explicarea acestor observații experimentale este necesar să se elucideze natura și mecanismul de formare a centrului activ pe catena polimeră.

Așa cum s-a arătat pe baza rezultatelor obținute în urma unor studii complexe efectuate folosind măsurători de viscozimetrie, RPE și spectroscopie UV și VIS pe parcursul modificării, precum și caracterizarea prin RMN și IR a compoziției polimerului modificat, iar prin ultracentrifugare a distribuției maselor moleculare, s-a identificat că procesul modificării poliizoprenului este un complex de reacții radicalice care în mod convențional a fost împărțit în trei mari grupe de reacții [10]:

— Formarea radicalilor nitroxil prin captarea de către PNDFA a macroradicalilor poliizoprenil care rezultă prin ruperea legăturii $\sim CH_2—CH_2 \sim$ dintre două

Scanned with OKEN Scanner

unități izoprenice

$$\sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2\sim \xrightarrow[\Delta]{PNDFA} 2\sim CH_2-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}=CH-CH_2$$

$$\begin{array}{l} \\ \\ \\

$$R\dot{M}(R\dot{C}) + O_2 \rightarrow RM{-}O\dot{-}O \qquad (7)$$

sau

$$RC{-}O\dot{-}O$$

În conformitate cu mecanismul propus în timpul modificării, polimerul suferă o serie de transformări, care în funcţie de cantitatea de PNDFA introdusă pot afecta în mod sensibil caracteristici ca: masa moleculară, conţinutul de gel şi distribuţia de mase moleculare, fapt observat dealtfel şi experimental prin studii de viscozimetrie şi ultracentrifugare [3, 11]. Acest mecanism permite să se explice efectul ranforsant al nitrozo-derivaţilor în amestecurile crude şi variaţiile de proprietăţi observate în stare crudă şi în vulcanizat.

Aşa după cum s-a arătat, pentru explicarea efectului ranforsant s-a admis că modificatorii induc în catena polimeră a elastometrului centri activi capabili să formeze cu negrul de fum acea reţea de legături labile tip „cauciuc — negru de fum". În cazul folosirii nitrozo-derivaţilor au fost propuse mai multe tipuri de astfel de centri activi în funcţie de mecanismul reacţiei dintre polimer şi nitrozo-derivat [10].

Într-un studiu bibliografic privind modificarea cu nitrozo-derivaţi se arată că Sullivan a remarcat pentru unii elastomeri formarea radicalilor nitroxil în procesul amestecării pe valţ. La păstrare radicalii dispar, însă dacă amestecul este din nou supus amestecării aceştia se regenerează aproape pînă la concentraţia iniţială. Radicalii dispar de asemenea la amestecarea cauciucului cu negru de fum şi nitrozo-derivat. Pe baza acestor observaţii Sullivan a admis că sub acţiunea nitrozo-derivatului în catena polimerului se formează radicali nitroxil care interacţionează cu centrul activ (*) de pe suprafaţa negrului de fum (NF) [1]:

$$\begin{array}{l} R{-}N\dot{-}O + NF^* \rightarrow R{-}N\dot{-}O \cdots {}^*NF \\ \quad\;\; | \qquad\qquad\quad\;\; | \\ \quad\;\; Ar \qquad\qquad\quad Ar \end{array}$$

Sullivan explică în continuare că odată cu formarea acestei legături creşte interacţiunea între cauciuc şi negru de fum şi se îmbunătăţesc proprietăţile fizico-mecanice. Aşa cum am arătat anterior, îmbunătăţirea se datoreşte faptului că prin formarea acestei reţele de legături labile între o particulă de negru de fum şi mai multe catene polimere se creează premisele desfăşurării proceselor de cristalizare la alungire şi deci şi ale obţinerii în final a unui efect ranforsant. Şi în cazul mecanismului propus de Kavun se admite acelaşi tip de centru activ în legătura dintre cauciucul modificat cu nitrozo-derivaţi şi negrul de fum. În conformi-

Scanned with OKEN Scanner

tate cu ambele mecanisme radicalii nitroxil se formează de-a lungul catenei polimere, fără a afecta lungimea acesteia. Or, în acest caz este dificil de explicat caracterul extremal al dependenței rezistenței în stare crudă de cantitatea de nitrozo-derivat, precum și înrăutățirea unor caracteristici în vulcanizat. Este drept că în cazul mecanismului propus de Kavun se admite posibilitatea desfășurării unor reacții radicalice secundare, dar așa cum am arătat, mecanismul „adiției statistice" de-a lungul catenei polimere nu poate explica alte fapte experimentale [10].

Tabelul 3

Caracteristicile fizico-chimice ale polimerilor și indicatorii visco-elastici și fizico-mecanici ale amestecurilor crude și vulcanizate

Caracteristicile \ Proba	PIM_2	PIM_1	CAROM 2230
Caracteristici fizico-chimice ale polimerilor			
Viscozitatea inerentă a fracției sol de la determinarea gelului fix, η_{inh}, $dl \cdot g^{-1}$	2,85	3,30	3,68
Cantitate de gel fix, %	22	urme	16
Viscozitatea inerentă a fracției sol de la determinarea gelului total, η_{inh}, $dl \cdot g^{-1}$	2,67	3,10	35
Cantitate de gel total, %	22,5	21	30
Indice gonflare gel total	39	39	20
Conținut PNDFA, %	0,9	0,5	—
Indicatorii amestecului crud *)			
Viscozitate Mooney, $ML(1+4)100°C$, uM	73	95	84
Rezistență la rupere, σ_r, $kgf \cdot cm^{-2}$	8,85	16	4,30
Rezistență la fluaj, σ_f, $kgf \cdot cm^{-2}$	3,38	4,3	3,68
Alungire relativă, ε_{rel}, %	705	550	> 1000
Rezistență în stare crudă, $\sigma_r - \sigma_f$, $kgf \cdot cm^{-2}$	5,47	11,7	0,62
Indicatorii vulcanizatelor *)			
Modul 300%, $kgf \cdot cm^{-2}$	115	134	125
Rezistență la rupere, σ_r, $kgf \cdot cm^{-2}$	192	219	258
Alungire relativă, ε_{rel}, %	453	415	470
Alungire remanentă, ε_{rem}, %	12	12	12
Duritate, °Sh	66	62	67

*) Cauciuc 100 p., negru de fum HAF 50 p, acid stearic 2,0 p, ZnO 5,0 p, Vulcacit CZ 0,8p, sulf 2,0 p.

Reținînd propunerile lui Sullivan și Kavun cu privire la natura nitroxilică a centrului activ de pe catena polimeră și aplicîndu-le la mecanismul propus pentru modificarea poliizoprenului cu nitrozo-derivați, pot fi explicate variațiile proprietăților remarcate experimental (v. tabelul 3). Așa cum era de așteptat, prin modificare se îmbunătățește rezistența în stare crudă a amestecurilor. La concen-

Scanned with OKEN Scanner

traţii relativ ridicate de PNDFA această îmbunătăţire este însă ceva mai scăzută datorită faptului că scade masa moleculară a cauciucului. Este deci evident că se poate introduce o cantitate cu atît mai mare de PNDFA cu cît este mai mare masa moleculară a polimerului iniţial, în aşa fel încît concomitent să se asigure o concentraţie cît mai mare de radicali nitroxil şi să se păstreze o valoare corespunzătoare a masei moleculare, a gradului de ramificare şi a conţinutului de gel.

În cazul vulcanizatelor poate fi observată o oarecare ameliorare a modulului 300%, în schimb valoarea rezistenţei la rupere este cu atît mai mică cu cît este mai mare conţinutul de PNDFA introdusă, pentru că depinde de masa moleculară a polimerului şi nu este influenţată de concentraţia radicalilor nitroxil.

Întrucît poliizoprenul modificat cu PNDFA este destinat unor anumite compoziţii la confecţionarea anvelopelor radiale, chiar în condiţiile unor astfel de modificări ale proprietăţilor în crud şi vulcanizat, există posibilitatea de obţinere a unui cauciuc care prin proprietăţile sale să permită creşterea gradului de înlocuire a cauciucului natural.

Pe baza unor date de literatură şi a propunerilor pentru mecanismul modificării poliizoprenului cu PNDFA pot fi explicate în mod unitar natura efectului ranforsant în amestecurile crude şi variaţiile de proprietăţi în cele vulcanizate, şi pe această bază se pot fundamenta teoretic posibilităţile practice de creştere a conţinutului de cauciuc poliizoprenic în amestecurile folosite în industria de anvelope.

BIBLIOGRAFIE

1. J. Harris, R. Wise, Promotorî usilenia elastomerov napolniteliami, în „Usilenie elastomerov", red. G. Krauss, Ed. Himia, Moskva, 1968, p. 211–233.
2. E. Ceauşescu, S. Bittman, C. Drăguş, C. Vartolomeu, V. Gruber, în acest volum, p. 225.
3. E. Ceauşescu, S. Bittman, V. Gruber, V. Apostol, în acest volum, p. 192.
4. A. I. Marey, G. E. Novikova, G. N. Petrova, N. F. Kovalev, *Kauciuk i rezina*, *2*, 5 (1974).
5. E. Ceauşescu, S. Bittman, V. Gruber, în acest volum, p. 177.
6. B. A. Dolgoplosk, E. I. Tiniakova, „Metalloorganiceskii kataliz v proţesah polimerizaţii", Moskva, Ed. Nauka, 1982, p. 488.
7. S. V. Kurliand, A. I. Marey, Kogezionnaia procinosti nenapolnenîh smesei, în „Fiziceskie svoistva elastomerov", red. A. I. Marey, Ed. Himia, Leningrad, 1975, p. 48–51.
8. L. E. Poluektova, L. V. Masagutova, V. A. Sapronov, A. S. Lîkin, V. E. Evstratov, *Vysokomol. soedineniya*, **21 (A)**, 1930 (1979).
9. V. I. Valuev, L. M. Kogan, T. A. Lemeşeva, N. B. Monastyrskaia, V. S. Fichtengolts, V. A. Kroll, R. A. Schlyachter, *Prom. Sint. Kauch.*, *7*, 8 (1978).
10. E. Ceauşescu, S. Bittman, V. Gruber, în acest volum, p. 214.
11. E. Ceauşescu, S. Bittman, V. Gruber, O. Frangu, în acest volum p. 184.

Scanned with OKEN Scanner

MODIFICAREA CAUCIUCURILOR DIENICE CU DERIVAȚI DE TIP TIOL *)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU,
ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER,
ALEXANDRA CIUPIȚOIU, VIORICA APOSTOL

Datorită reactivității dublelor legături din polimerii dienici cît și importanței lor tehnologice, aceste cauciucuri au constituit materii prime foarte atractive pentru reacția de modificare chimică. În urma acestei reacții se pot modifica proprietățile fizice și mecanice ale polimerilor, într-o măsură mai mare sau mai mică, funcție de condițiile de modificare alese. Un exemplu de reacție de modificare este funcționalizarea cauciucurilor dienice (poliizopren și polibutadienă) cu grupe antioxidante. Prin această reacție se obțin antioxidanți legați chimic pe catena polimeră și care, spre deosebire de cei convenționali, prezintă avantajul de a fi foarte rezistenți la îndepărtarea lor din substraturile polimerice. În anumite condiții, și anume la temperaturi ridicate și în contact cu uleiuri lubrifiante, situație întîlnită în cazul motoarelor auto sau de avion, această proprietate a antioxidanților de a rămîne în cauciuc este mai importantă decît activitatea lor intrinsecă. Aceeași cerință se impune cauciucurilor supuse spălărilor repetate cu detergent sau solvent mai ales cînd sînt sub formă de articole pentru care raportul suprafață/volum este mare. Deoarece acești antioxidanți legați nu migrează, nu are loc pătarea suprafețelor adiacente, fenomen obișnuit în cazul antioxidanților convenționali *staining*.

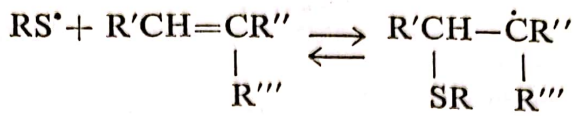
O astfel de reacție prin care se pot atașa chimic funcții antioxidante este adiția mercaptanilor la dubla legătură remanentă pe catena cauciucurilor dienice.

Reacția decurge prin mecanism radicalic fiind bine cunoscută din literatură [1] și prezentată în schema de mai jos:

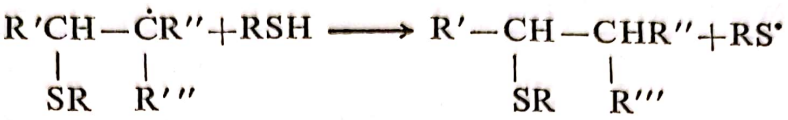
$$\text{Inițiator}^{\cdot} + \text{RSH} \longrightarrow \text{RS}^{\cdot} + \text{Inițiator H} \qquad (1)$$

*) Lucrare prezentată la Seminarul România – S.U.A. cu tematica „Polimeri noi și modificați", București, 10 – 15 septembrie 1983.

Scanned with OKEN Scanner



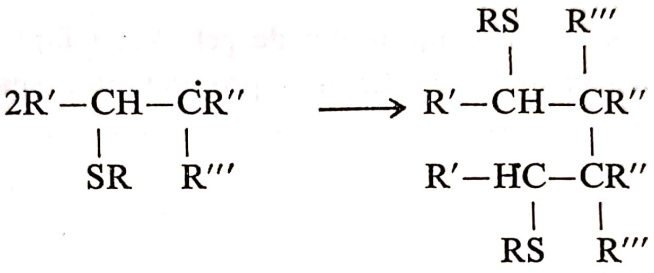
(2)



(3)

R = radical alchil, aril, acil etc., care poate conţine diverse grupe funcţionale; R', R'', R''' = fragmente de moleculă polimeră ataşate atomilor de carbon de la dubla legătură a polimerului iniţial.

(4)



(5)

Folosind mercaptani substituiţi cu grupe antioxidante, Weinstein [2, 3] şi Scott [4] au obţinut cauciucuri dienice cu grupe antioxidante legate chimic pe catenă şi care prezintă rezistenţă la oxidare mult îmbunătăţită.

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute la adiţia radicalică a mercaptanului 4-mercapto-acetamidodifenilaminei (MADA) [5] la polibutadienă şi poliizopren cu structură înalt *cis*-1,4.

Polimerii folosiţi s-au obţinut prin polimerizare în soluţie cu catalizatori de tip Ziegler—Natta şi conţin 1% antioxidant 2,6-diterţ-butil-4-metilfenol adăugat în soluţia de polimer după stoparea reacţiei de polimerizare.

MADA s-a sintetizat prin reacţia de amidare între acidul mercaptoacetic şi 4-amino-difenilamina, conform metodei Weinstein [3].

Reacţia de modificare s-a efectuat în mediu de azot, în soluţie la o concentraţie de polimer de 5%.

Condiţiile de reacţie, caracteristicile fizico-chimice ale polimerilor modificaţi precum şi valorile perioadei de inducţie la oxidare, respectiv temperaturile maximului exoterm (DSC) sînt prezentate în tabelul 1.

În figura 1 este prezentată variaţia viscozităţii inerente a cauciucurilor modificate funcţie de concentraţia MADA, raportul AIBN : MADA fiind menţinut constant la valoarea de 0,1. În domeniul concentraţiilor de MADA explorat şi în condiţiile de reacţie indicate, practic, nu există o variaţie semnificativă a viscozităţii

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Condițiile de modificare și caracteristicile fizico-chimice ale polimerilor modificați

Polimer	Condiții modificare		η_{inh}, dl·g^{-1}	Ge l.%	Perioada de inducție, $\tau_{130°C}$ min	T_{max} (DSC), °C
	MADA, phr	AIBN, phr				
PBM_0	—	—	2,37	urme	80	160
PBM_1	1	0,1	2,23	urme	250	189
PBM_2	2	0,2	2,20	urme	455	209
PBM_3	4	0,4	2,24	urme	>720	230
MPI_0	—	—	3,20	14*)	25	167
MPI_1	1	0,1	2,85	8*)	175	207
MPI_2	2	0,2	2,55	14*)	300	213
MPI_3	4	0,4	2,50	10*)	365	228

Temperatura 70°C, durata 8 ore.
*) Valorile reprezintă conținutul de gel fix.

inerente a polimerilor și nici a conținutului de gel. Acest fapt indică posibilitatea modificării acestor cauciucuri fără alterarea proprietăților sus-amintite.

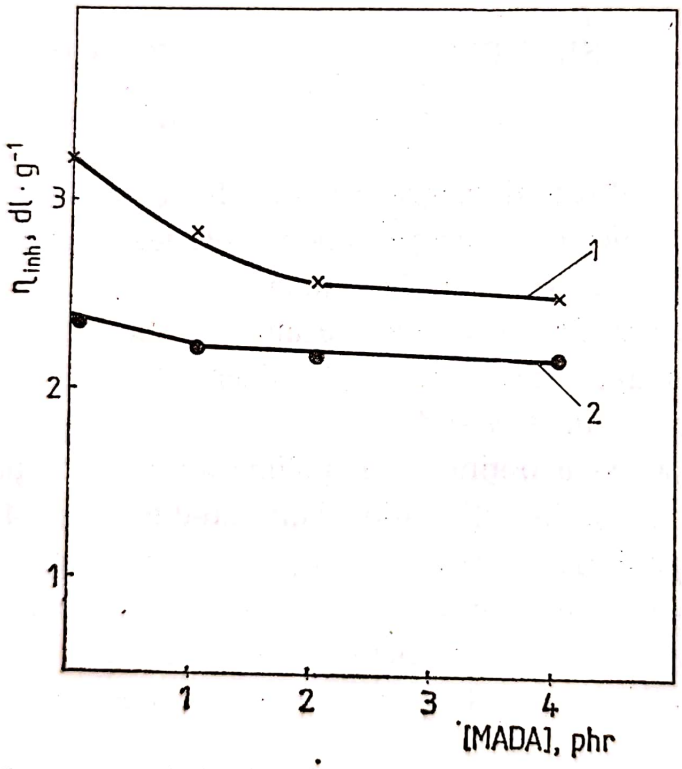


Fig. 1. — Variația viscozității inerente a cauciucurilor modificate funcție de concentrația de modificator. *1* — poliizopren; *2* — polibutadienă. [AIBN]: [MADA] = 0,1; temperatura 70°C, durata 8 ore.

Cauciucurile modificate au fost evaluate din punctul de vedere al stabilității termooxidative prin măsurarea perioadei de inducție la oxidare (τ_{130}) în condițiile absorbției izoterme a oxigenului precum și din datele DSC. În figurile 2 și 3 sînt

Scanned with OKEN Scanner

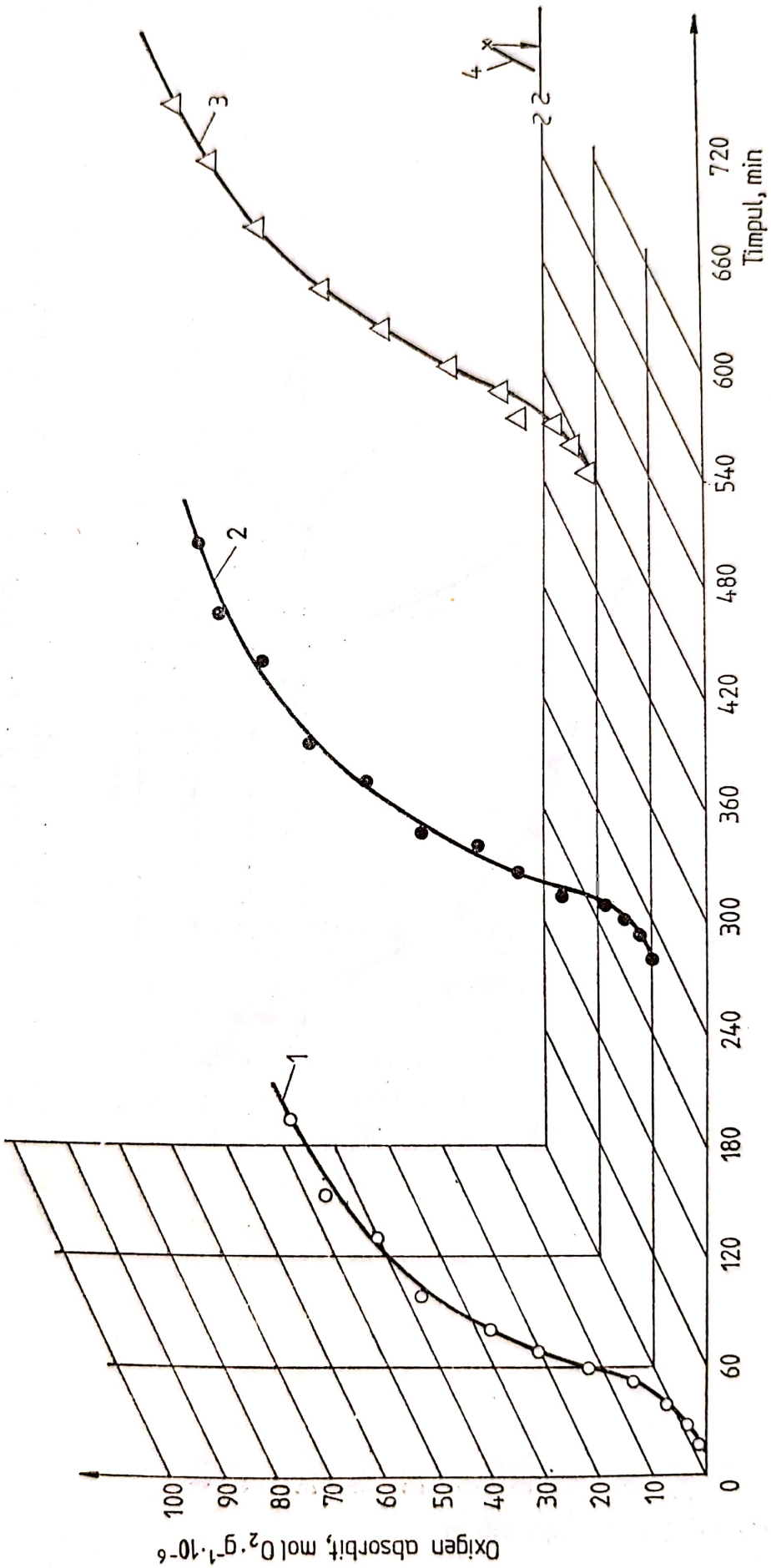


Fig. 2. — Curbele de absorbție izotermă a oxigenului la 130°C pentru polibutadiena modificată.
1 — 0 phr MADA; *2* — 1 phr MADA; *3* — 2 phr MADA; *4*—4 phr MADA.

Scanned with OKEN Scanner

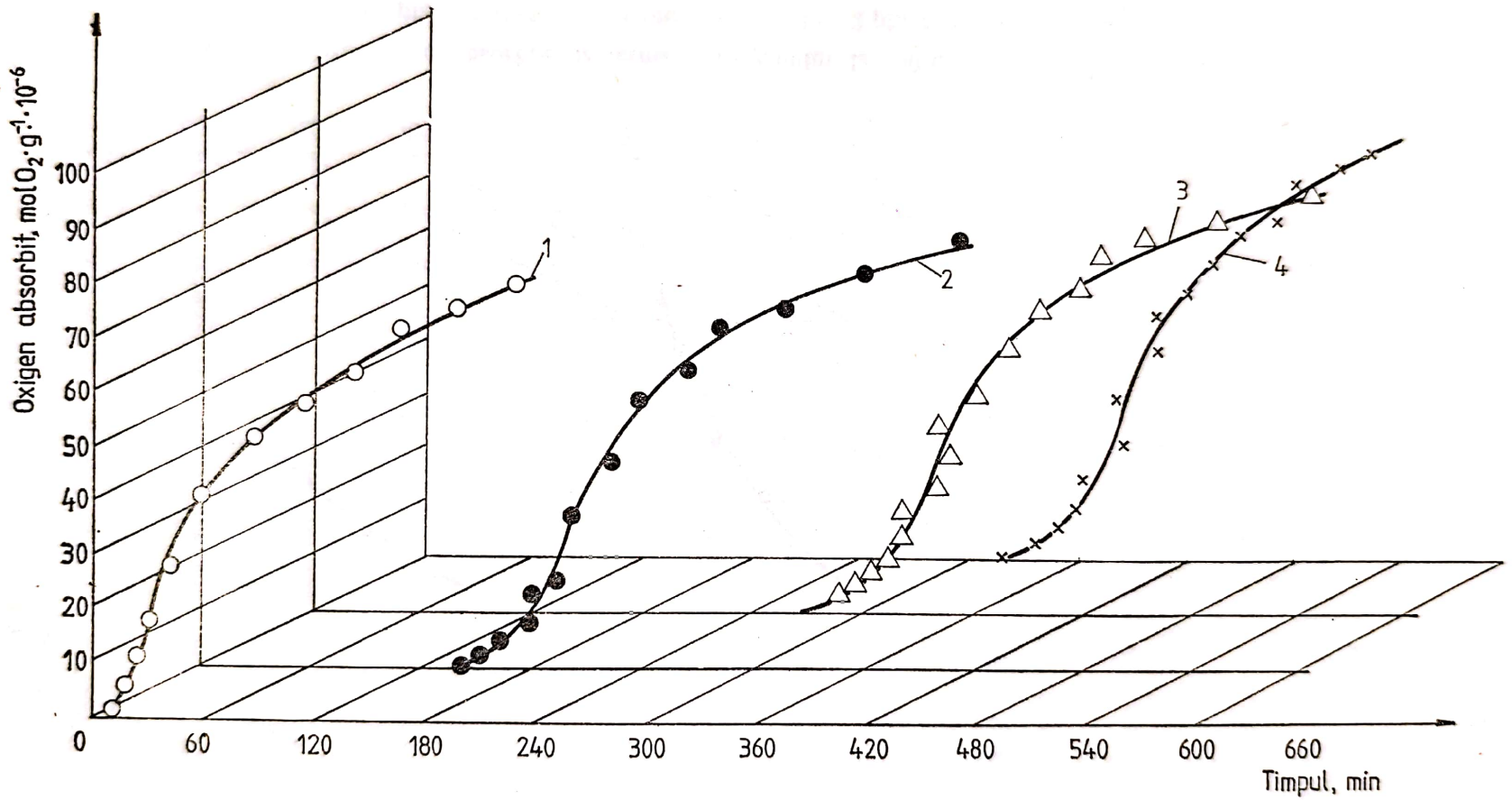


Fig. 3. — Curbele de absorbție izotermă a oxigenului la 130°C pentru poliizoprenul modificat. *1* — 0 phr MADA; *2* — 1 phr MADA; *3* — 2 phr MADA; *4* — 4 phr MADA.

Scanned with OKEN Scanner

prezentate izotermele de absorbţie a oxigenului pentru polibutadienă şi poliizopren modificaţi cu diferite concentraţii de modificator. În figura 4 se prezintă variaţia perioadei de inducţie cu concentraţia de MADA. Pentru ambele cauciucuri stabilitatea termooxidativă creşte cu creşterea conţinutului de modificator, acest lucru

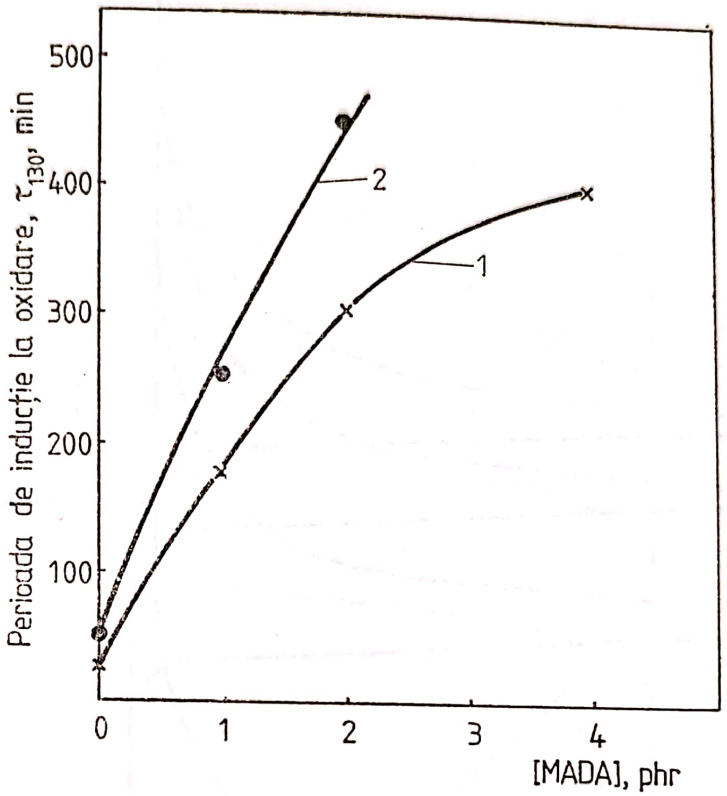


Fig. 4.—Variaţia perioadei de inducţie la oxidare (τ_{130}) funcţie de concentraţia de modificator.
1—poliizopren; *2*— polibutadienă.

fiind mai marcant în cazul polibutadienei, la care s-au atins valori ale τ_{130} mai mari de 720 min, faţă de 50 min cît este pentru cauciucul nemodificat. Aceeaşi variaţie a stabilităţii polimerilor modificaţi cu concentraţia de MADA este evidenţiată şi din datele DSC prezentate în figurile 5 şi 6.

Un alt test prin care s-a pus în evidenţă superioritatea cauciucurilor modificate a fost îmbătrînirea accelerată în etuva de circulaţie de aer (temperatura: 100°C; viteza de circulaţie a aerului: 70 m^3/oră).

Determinînd la intervale de 4 ore şi respectiv 8 ore parametrii moleculari (viscozitate şi gel), s-a constatat, după cum se vede şi din figurile 7, 8, 9 şi 10, că în domeniul explorat există o variaţie mică a acestora pentru cauciucurile modificate, în timp ce pentru cele iniţiale variaţia este dramatică, în sensul cunoscut şi anume reacţii predominant de reticulare pentru polibutadienă şi respectiv de scindare pentru poliizopren.

Scanned with OKEN Scanner

prezentate izotermele de absorbţie a oxigenului pentru polibutadienă şi poliizopren modificaţi cu diferite concentraţii de modificator. În figura 4 se prezintă variaţia perioadei de inducţie cu concentraţia de MADA. Pentru ambele cauciucuri stabilitatea termooxidativă creşte cu creşterea conţinutului de modificator, acest lucru

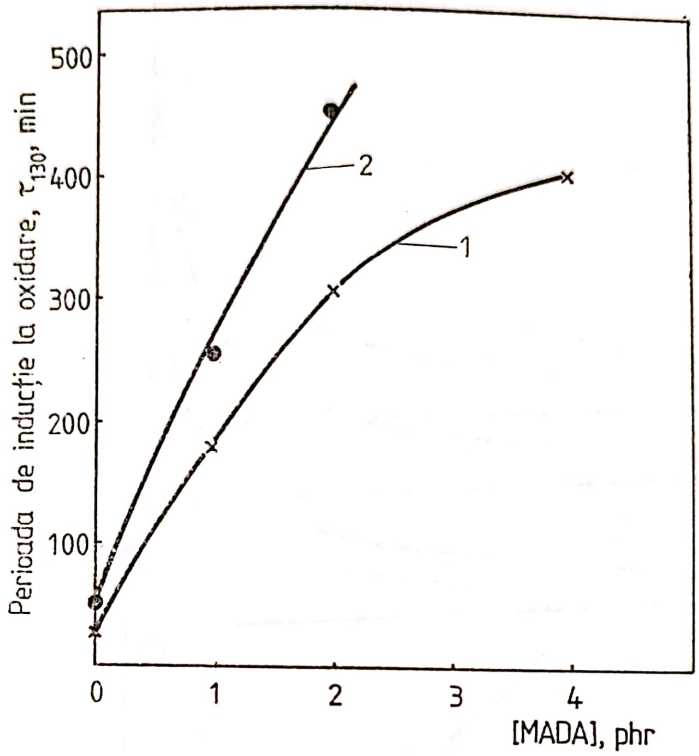


Fig. 4.—Variaţia perioadei de inducţie la oxidare (τ_{130}) funcţie de concentraţia de modificator.
1—poliizopren; *2*— polibutadienă.

fiind mai marcant în cazul polibutadienei, la care s-au atins valori ale τ_{130} mai mari de 720 min, faţă de 50 min cît este pentru cauciucul nemodificat. Aceeaşi variaţie a stabilităţii polimerilor modificaţi cu concentraţia de MADA este evidenţiată şi din datele DSC prezentate în figurile 5 şi 6.

Un alt test prin care s-a pus în evidenţă superioritatea cauciucurilor modificate a fost îmbătrînirea accelerată în etuva de circulaţie de aer (temperatura: 100°C; viteza de circulaţie a aerului: 70 m^3/oră).

Determinînd la intervale de 4 ore şi respectiv 8 ore parametrii moleculari (viscozitate şi gel), s-a constatat, după cum se vede şi din figurile 7, 8, 9 şi 10, că în domeniul explorat există o variaţie mică a acestora pentru cauciucurile modificate, în timp ce pentru cele iniţiale variaţia este dramatică, în sensul cunoscut şi anume reacţii predominant de reticulare pentru polibutadienă şi respectiv de scindare pentru poliizopren.

Scanned with OKEN Scanner

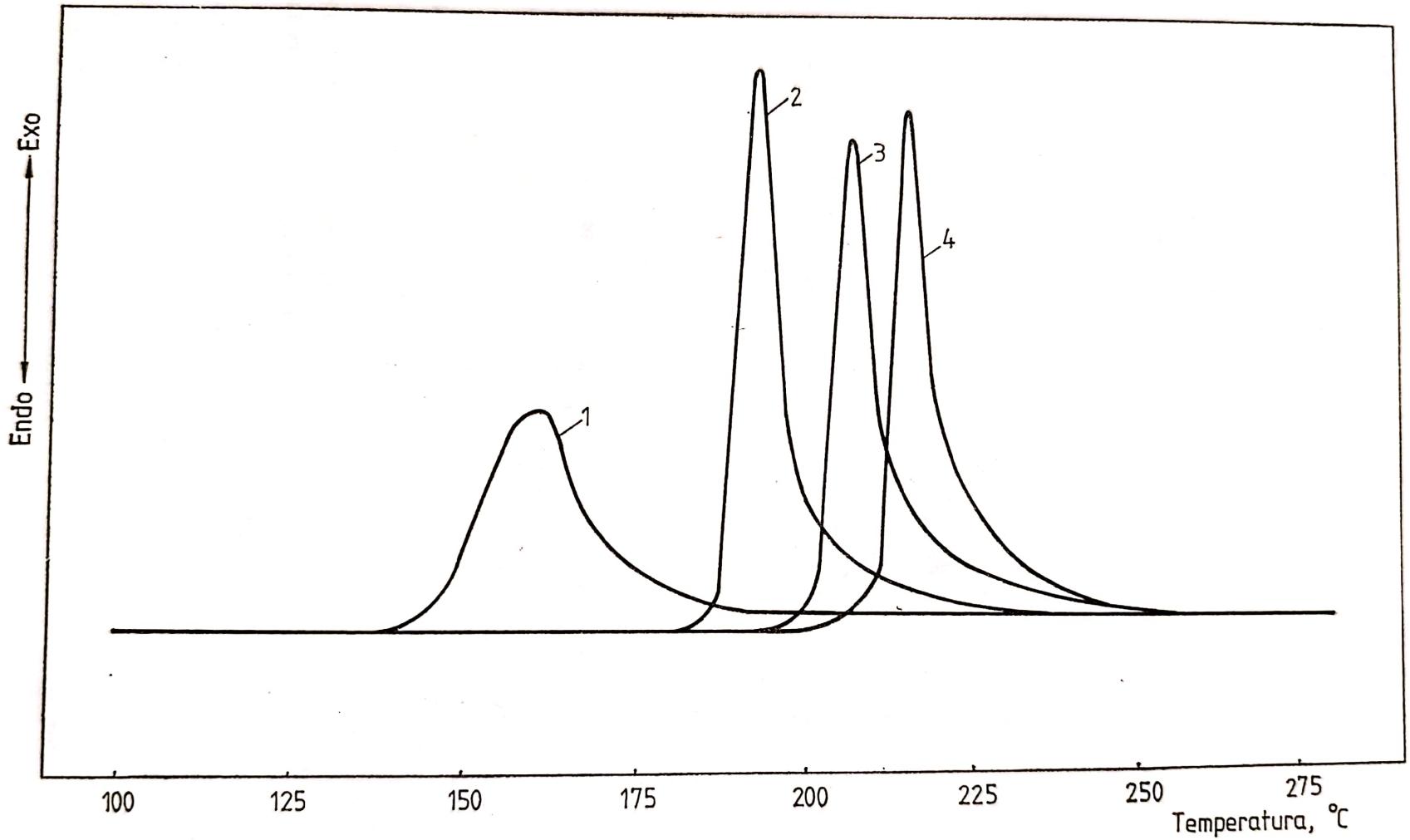


Fig. 5. — Curbele DSC pentru polibutadiena modificată cu diferite concentrații de modificator: viteza de încălzire 10°C/min; *1* — 0 phr MADA; *2* — 1 phr MADA; *3* — 2 phr MADA; *4* — 4 phr MADA.

Scanned with OKEN Scanner

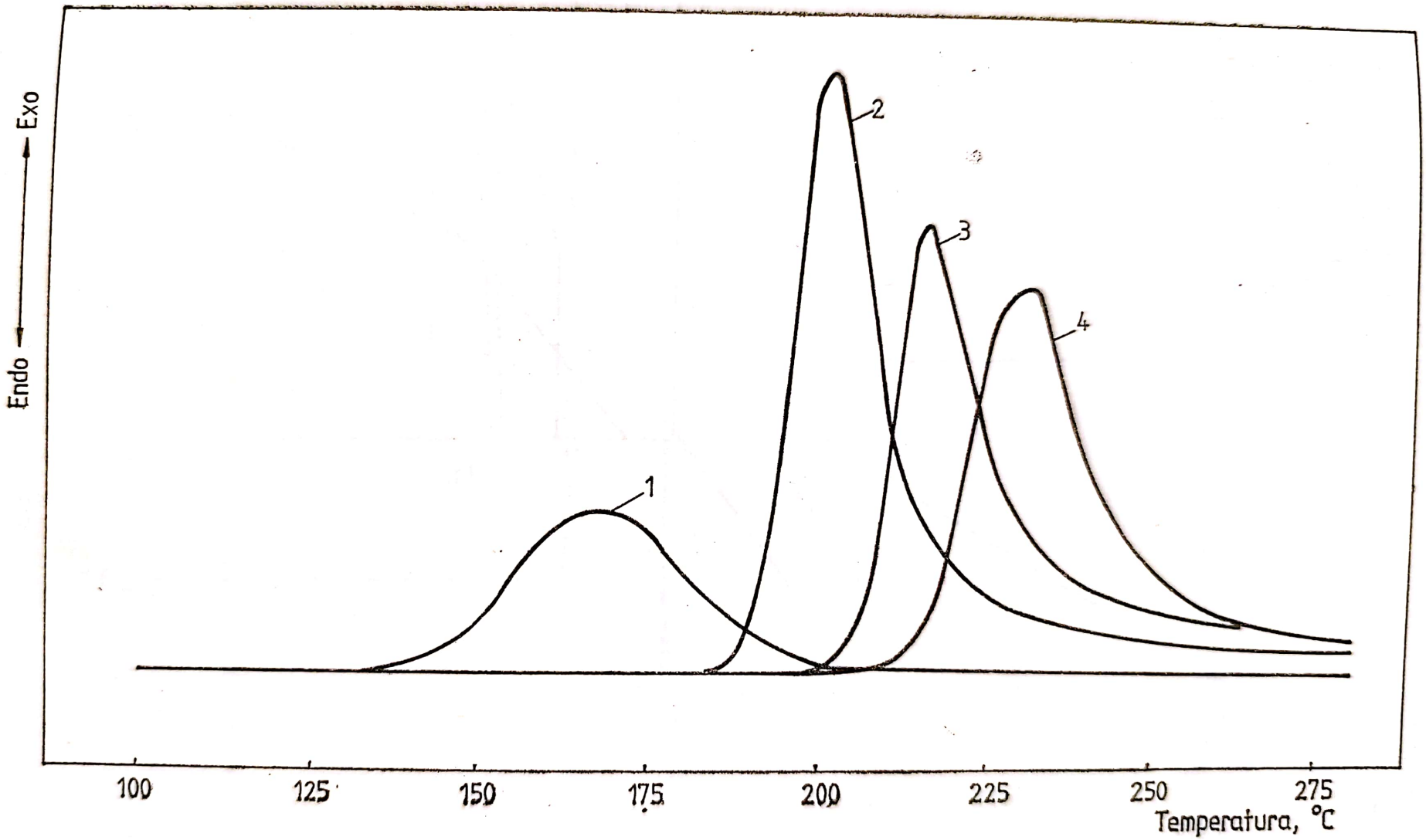


Fig. 6. — Curbele DSC pentru poliizoprenul modificat cu diferite concentrații de modificator; viteza de încălzire 10°C/min. *1* — 0 phr MADA; *2* — 1 phr MADA; *3* — 2 phr MADA; *4* — 4 phr MADA.

Scanned with OKEN Scanner

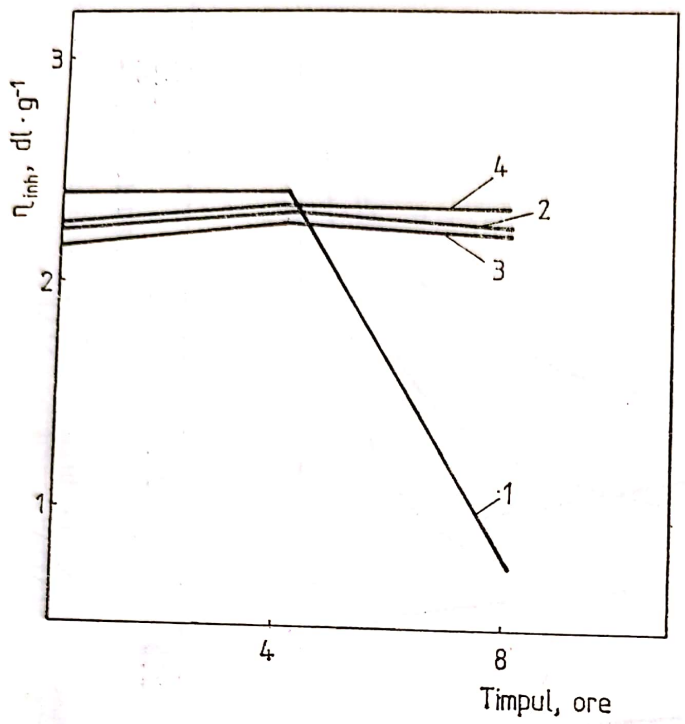


Fig. 7. — Variația viscozității inerente pentru polibutadiena modificată funcție de timpul de îmbătrînire în etuva cu circulație de aer (temperatura: 100°C, viteza aerului 70 m³/oră). *1* — 0 phr MADA; *2* — 1 phr MADA; *3* — 2 phr MADA; *4* — 4 phr MADA.

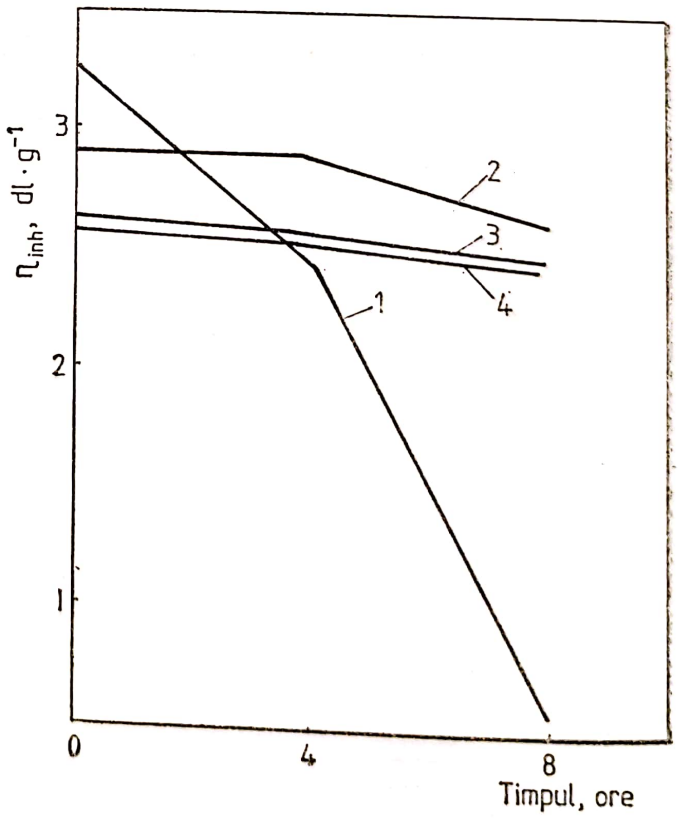


Fig. 8. — Variația viscozității inerente pentru poliizoprenul modificat funcție de timpul de îmbătrînire în etuva cu circulație de aer (temperatura: 100°C, viteza aerului 70 m³/oră). *1* — 0 phr MADA; *2* — 1 phr MADA; *3* —2 phr MADA; *4* — 4 phr MADA.

Scanned with OKEN Scanner

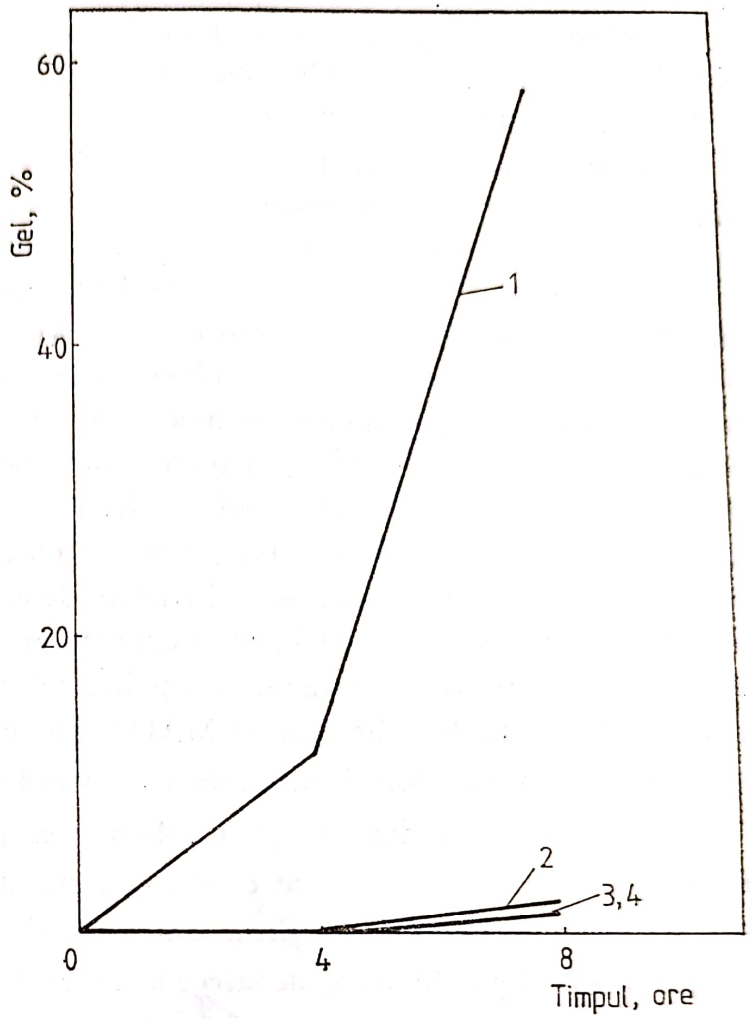


Fig. 9. — Variația conținutului de gel pentru polibutadiena modificată funcție de timpul de îmbătrînire în etuva cu circulație de aer (temperatura 100°C, viteza aerului 70 m³/oră).
1 — 0 phr MADA; *2* — 1 phr MADA; *3*—2 phr MADA; *4* — 4 phr MADA.

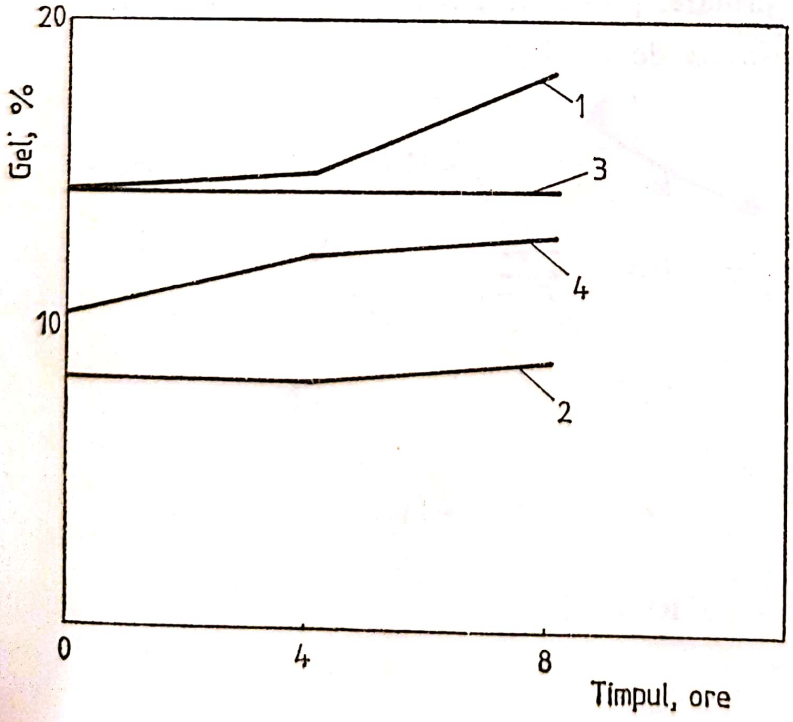


Fig. 10. — Variația conținutului de gel pentru poliizoprenul modificat funcție de timpul de îmbătrînire în etuva cu circulație de aer (temperatura 100°C, viteza aerului 70 m³/oră).
1—0 phr MADA; *2*—1 phr MADA; *3*—2 phr MADA; *4*—4 phr MADA.

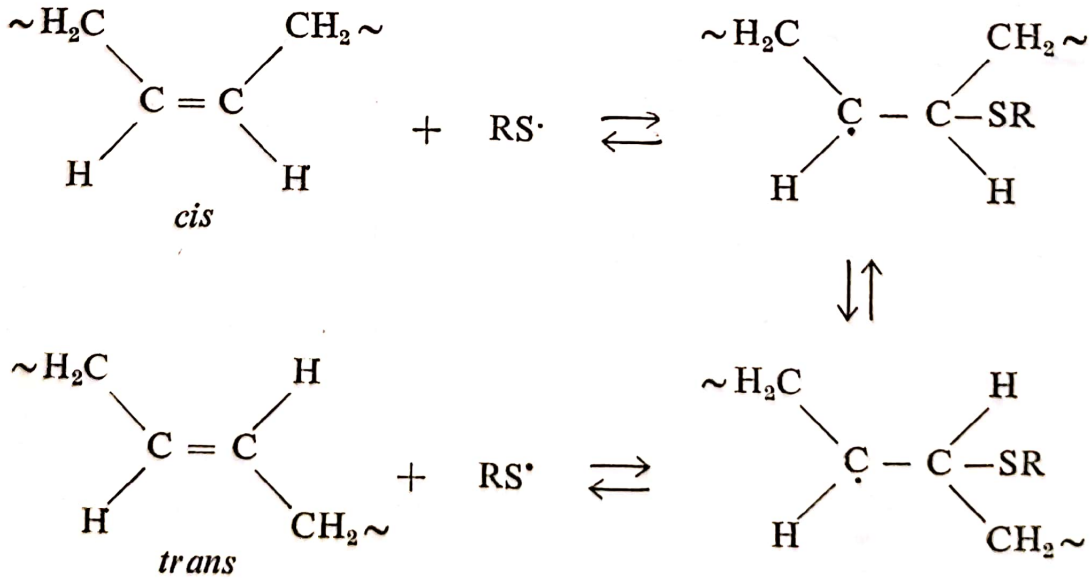
Scanned with OKEN Scanner

Atașarea chimică a funcției antioxidante pe catena polimeră elimină unul din inconvenientele antioxidanților mic moleculari și anume pierderile fizice prin volatilizare și spălare cu solvent, detergenți și uleiuri.

După cum s-a văzut, testele tradiționale și anume absorbția de oxigen în condiții izoterme sau comportarea în etuva cu circulație evaluează bine activitatea antioxidantă intrinsecă, importantă în cazul aplicațiilor obișnuite, dar ele devin neadecvate pentru evaluarea comportării în condiții agresive, condiții la care de multe ori sînt supuse articolele din cauciuc. Astfel, procesul de extracție simulează și accelerează pierderile de antioxidant din polimerii supuși condițiilor severe de lucru. În acest sens, polimerii modificați au fost supuși extracției [4] în aparatul Soxhlet cu amestec ternar 1,1,1-triclor-etan (60 ml)—acetonă (110 ml) — alcool metilic (42 ml) timp de 5 ore, apoi s-a determinat perioada de inducție la oxidare. După cum se vede din figura 11, polimerul modificat și extras își menține stabilitatea termooxidativă ridicată, spre deosebire de acela în care modificatorul (el însuși un antioxidant) este adăugat în mod convențional (ca aditiv). Faptul că cele două izoterme de absorbție a oxigenului, a polimerului modificat nextras și extras nu se suprapun, se datorește faptului că MADA nu se leagă total prin adiție. Modificatorul nelegat nu deranjează deoarece acționează ca un antioxidant mic molecular.

Din datele prezentate se poate observa că parametrii moleculari urmăriți nu variază în mod semnificativ cu creșterea concentrației de modificator, în timp ce stabilitatea cauciucurilor modificate este puternic influențată de aceasta. Se preferă modificarea cu 1 phr MADA, deoarece la concentrații mai mari s-a observat o modificare a raportului *cis*: *trans* ca urmare, probabil, a reacțiilor de izomerizare.

Reacții de izomerizare *cis-trans* de tipul:



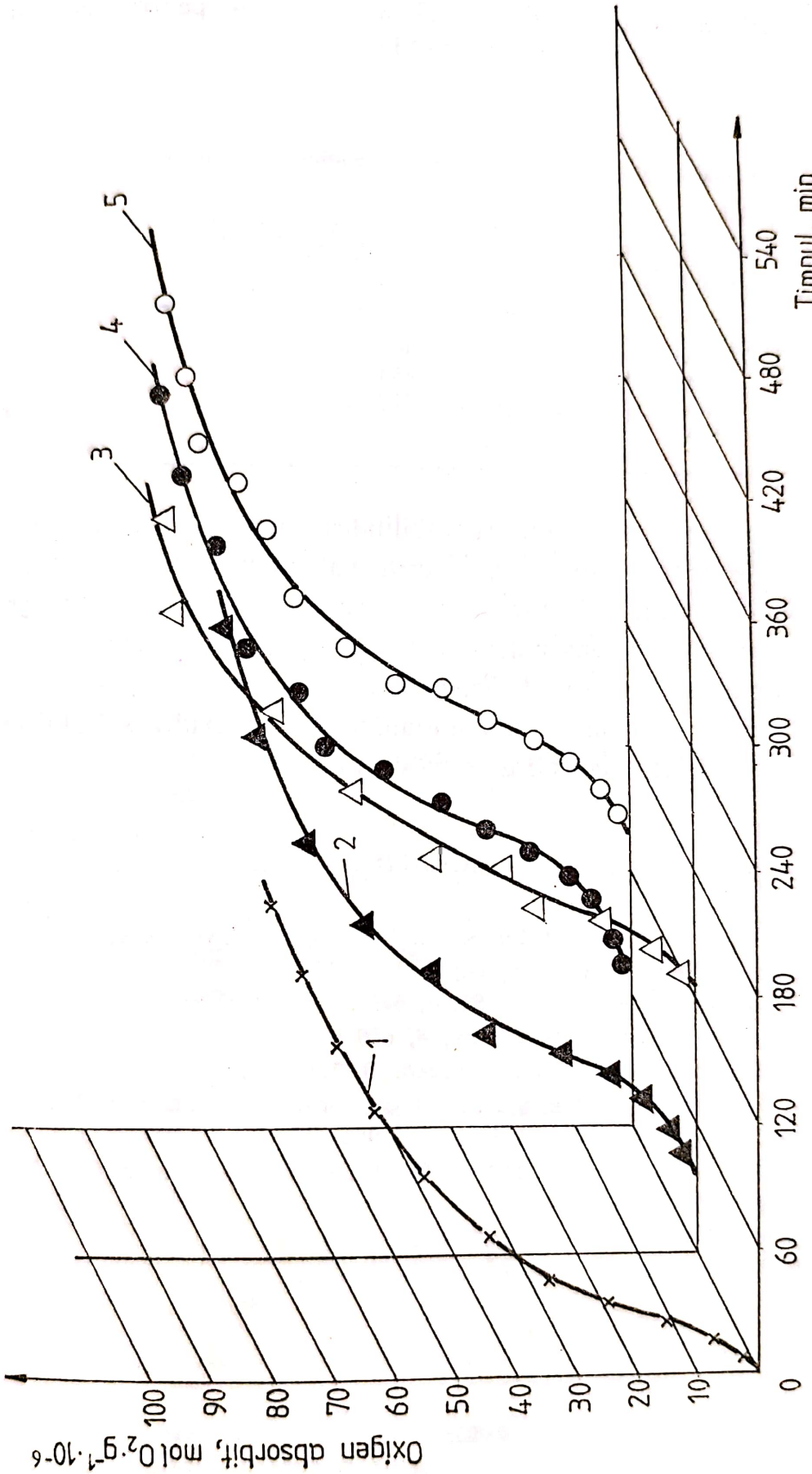


Fig. 11. — Curbele de absorbție izotermă a oxigenului la 130°C pentru poliizoprenul modificat: *1* — 0 phr MADA; *2* — 1 phr MADA-aditiv extras; *3* — 1 phr MADA-aditiv neextras; *4* — 1 phr MADA-legat extras; *5* — 1 phr MADA-legat neextras.

Scanned with OKEN Scanner

au loc sub acțiunea radicalilor tiil și sînt bine cunoscute în literatură [6]. În tabelul 2 se prezintă variația conținutului *cis*-1,4 și *trans*-1,4 pentru polibutadienă modificată, funcție de concentrația de MADA.

Tabelul 2

Variația raportului *cis*/*trans* pentru polibutadiena modificată

Polimer	MADA, phr	*cis*-1,4, %	*trans*-1,4, %
PBM_0	—	86,5	12,0
PBM_1	1	85,0	12,6
PBM_2	2	77,5	20,0
PBM_3	4	67,5	28,0

Din cele expuse mai sus rezultă că stabilitatea termooxidativă ridicată a cauciucurilor modificate poate fi atribuită, în principal, unor factori [7, 8] cum sînt: „dispersia moleculară" a antioxidantului în matricea polimeră realizată prin atașarea chimică a acestuia pe catena polimeră, imobilizarea antioxidantului în matricea polimeră, care împiedică pierderile fizice ale acestuia, precum și activarea autosinergetică rezultată din funcția de descompunător de peroxid a sulfului prezent și aceea de întrerupător de lanț cinetic a restului aminic.

BIBLIOGRAFIE

1. G. E. Meyer, L. B. Tewbesbury, R. M. Pierson, „High Polymers", vol. XIX, ed. E.M. Fettes, Interscience, New York, 1964, cap. 2, p. 133.
2. A. H. Weinstein, *Rubb. Chem. Technol.*, **50**, *4*, 641 (1977).
3. A. H. Weinstein, *Rubb. Chem. Technol.*, **50**, *4*, 650 (1977).
4. A. A. Katbab, G. Scott, *Polym. Degrad. and Stab.*, **3**, 221 (1981).
5. E. Ceaușescu, V. Fieroiu, E. G. Badea, E. Arsenie, Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 28—29 ianuarie 1983.
6. M. A. Golub, „High Polymers", vol. XIX, ed. E. M. Fettes, Interscience, New York, 1964, cap. 2, p. 117.
7. G. Scott, „Plastics and Rubber Processing", iunie 1977, p. 41.
8. G. Scott, M. F. Yusoff, *Eur. Polym. J.*, **16**, 497 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

MODIFICAREA POLIBUTADIENEI. REACȚII ALE POLIBUTADIENELOR HALOGENATE CU COMPUȘI ORGANO-LITICI*)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN,
IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU

Polibutadienele halogenate constituie intermediari interesanți pentru obținerea unor polimeri care conțin de-a lungul catenei principale diverse grupe funcționale [1], sau diverși copolimeri grefați. În funcție de gradul de modificare a polibutadienei și de natura grupelor funcționale sau a grefelor se obțin polimeri noi care și-ar putea găsi utilizări diverse.

În prima etapă dintr-un program de cercetare privind modificarea polibutadienelor s-au studiat reacțiile polibutadienelor halogenate cu compuși organolitici. În acest scop, drept materiale inițiale au fost utilizate două tipuri de polibutadiene: o polibutadienă cu structură predominant *cis*-1,4 obținută cu catalizator Ziegler-Natta și una predominant vinilică sintetizată cu un catalizator pe bază de litiu modificat cu diglim. Caracteristicile principale ale celor două polibutadiene sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristicile principale ale polibutadienelor utilizate

	cis-polibutadienă	1,2-polibutadienă
Microstructură		
— *cis*-1,4, %	92	26
— *trans*-1,4, %	3	14
—1,2, %	5	60
$\bar{M}_n$, g·mol^{-1}	150 000	7500
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	2,2	1,1

*) Lucrare prezentată la Seminarul România—S.U.A. cu tematica „Polimeri noi și modificați", București, 10—15 septembrie 1983.

Scanned with OKEN Scanner

Polibutadienele halogenate

Reacțiile de halogenare ale polibutadienelor au fost efectuate în tetrahidrofuran (THF) la 0°C, prin picurarea unor soluții, în cantități stoechiometrice, de ICl sau

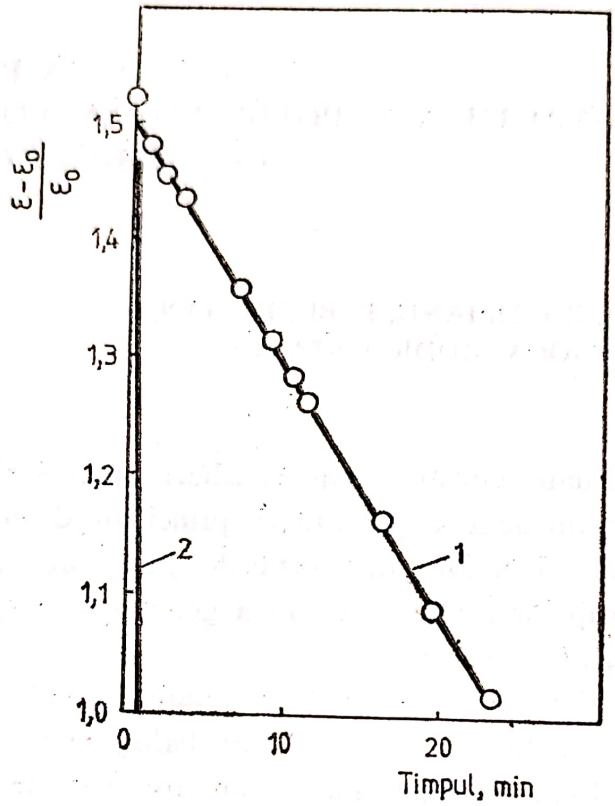


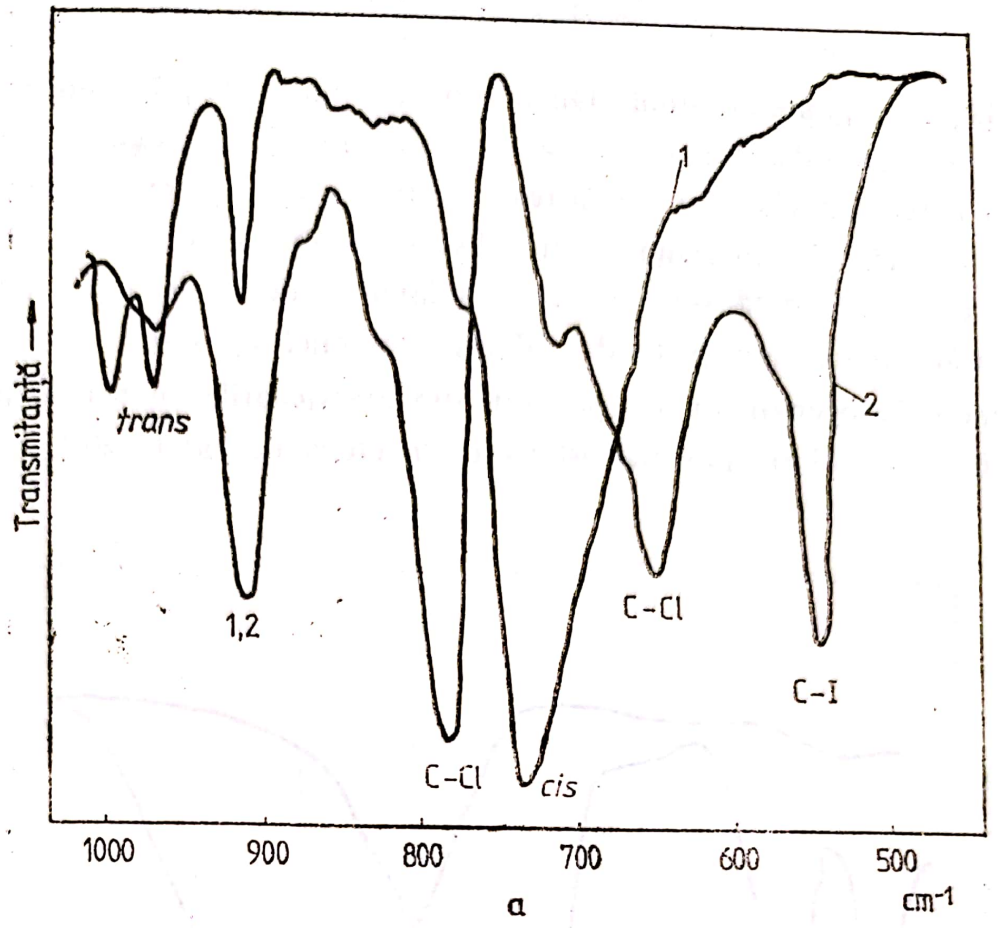
Fig. 1. — Viteza de consum a bromului în tetrahidrofuran în absența (*1*) și în prezența polibutadienei (*2*).

Tabelul 2

Caracteristicile polibutadienelor halogenate

	cis-Polibutadienă iodoclorurată	1,2-Polibutadienă iodoclorurată	1,2-Polibutadienă bromurată
Analiză elementară			
— iod, %	50,8	51,1	—
— clor, %	14,6	14,8	—
— brom, %	—	—	72,3
T_g			
— prin DSC, °C	32	48	38
— prin RMN de bandă largă, °C	33	47	39

Scanned with OKEN Scanner



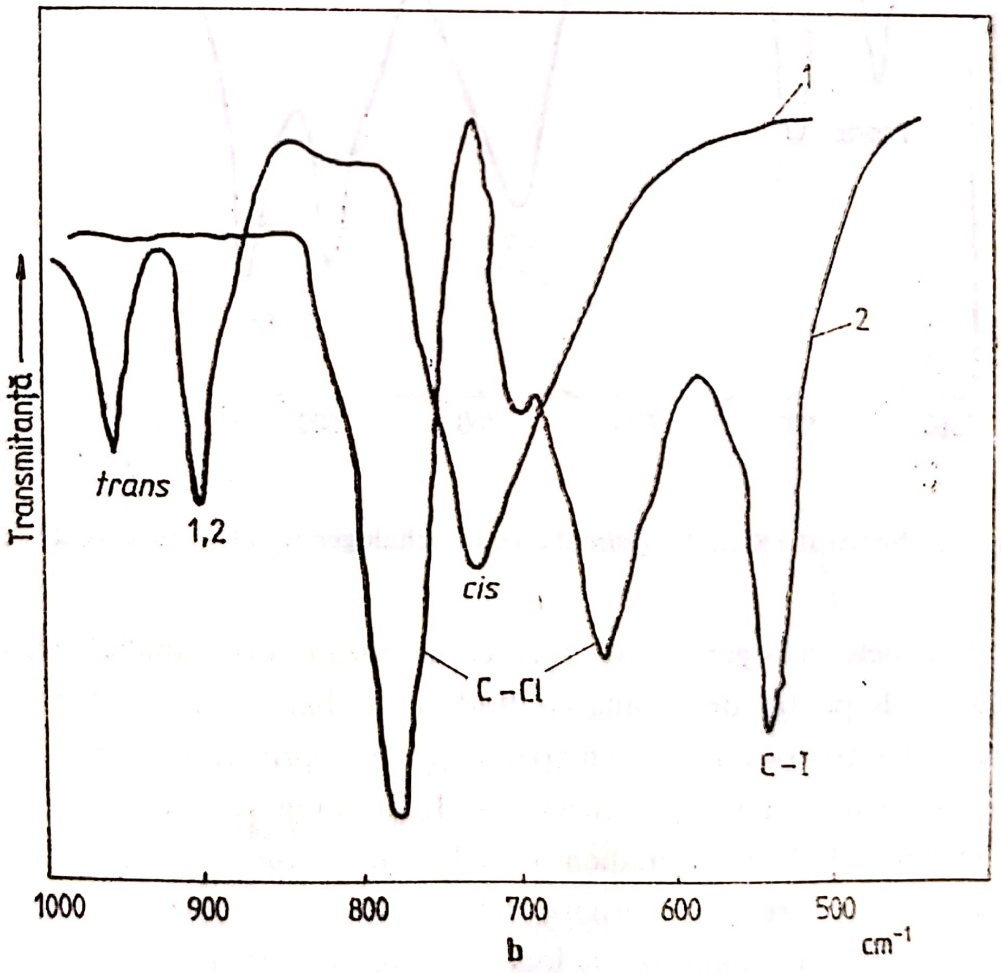


Fig. 2. — Spectrele IR ale polibutadienelor nehalogenate (*1*) și iodoclorurate (*2*).
a) *cis*-Polibutadienă; *b*) 1,2-polibutadienă.

Scanned with OKEN Scanner

Br_2 în THF, sub agitare continuă. După cum se cunoaşte [2], bromul reacţionează cu tetrahidrofuranul dar reacţia este mult mai lentă decît aceea cu polibutadienele. Acest fapt a rezultat clar din urmărirea variaţiei densităţii optice la introducerea bromului în THF în prezenţa şi în absenţa polibutadienelor (vezi fig. 1). De asemenea, de fiecare dată s-au obţinut randamente de halogenare, iodoclorurări sau bromurări, foarte apropiate de valoarea teoretică de 100%.

Polimerii halogenaţi au fost separaţi din amestecurile de reacţie prin precipitare cu izopropanol şi apoi au fost uscaţi în etuva de vid la 40°C.

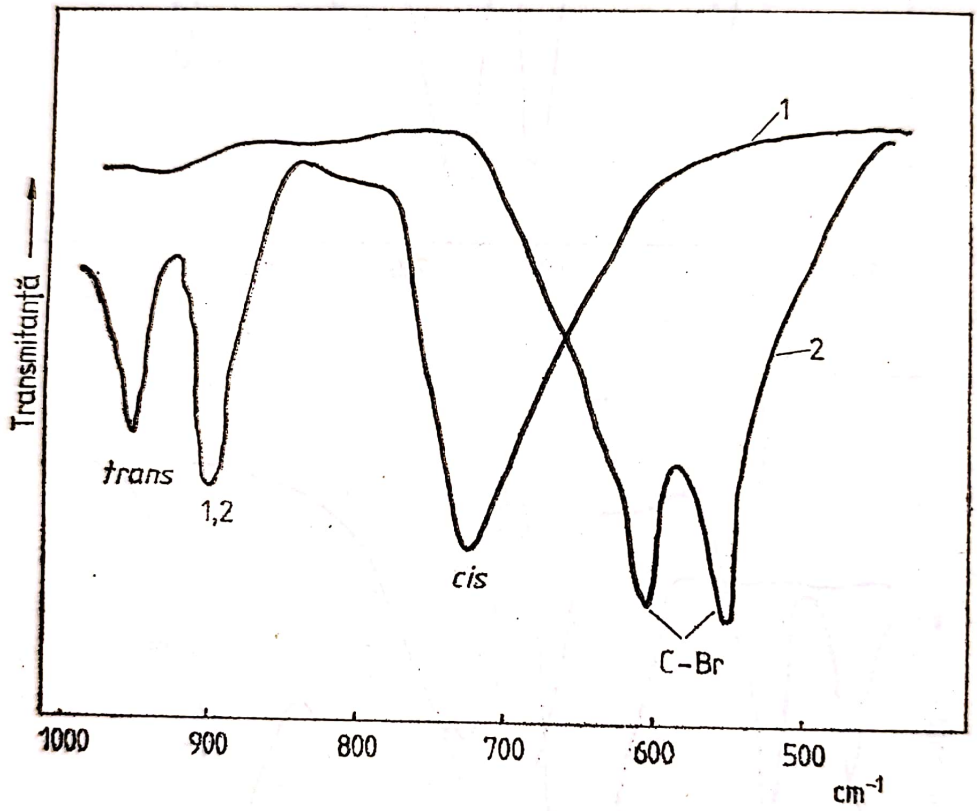


Fig. 3.—Spectrul IR al 1,2-polibutadienei nehalogenate (*1*) şi bromurate (*2*).

Polibutadienele halogenate au fost caracterizate prin analiză elementară şi spectroscopie în IR pentru determinarea gradului de halogenare, prin DSC şi RMN de bandă largă pentru stabilirea tranziţiei vitroase şi prin termogravimetrie pentru determinarea stabilităţii termice a acestora. După cum rezultă din datele de T_g prezentate în tabelul 2, polibutadienele halogenate sînt materiale termoplastice, iar gradul de halogenare este aproape total. Acest din urmă fapt rezultă şi din spectrele IR ale polibutadienelor halogenate, prezentate în figurile 2 şi 3. Prin

Scanned with OKEN Scanner

urmare, reacțiile de iodoclorurare și bromurare decurg în modul obișnuit de adiție a halogenilor la dublele legături din catena principală, respectiv la dublele legături laterale ale polibutadienelor.

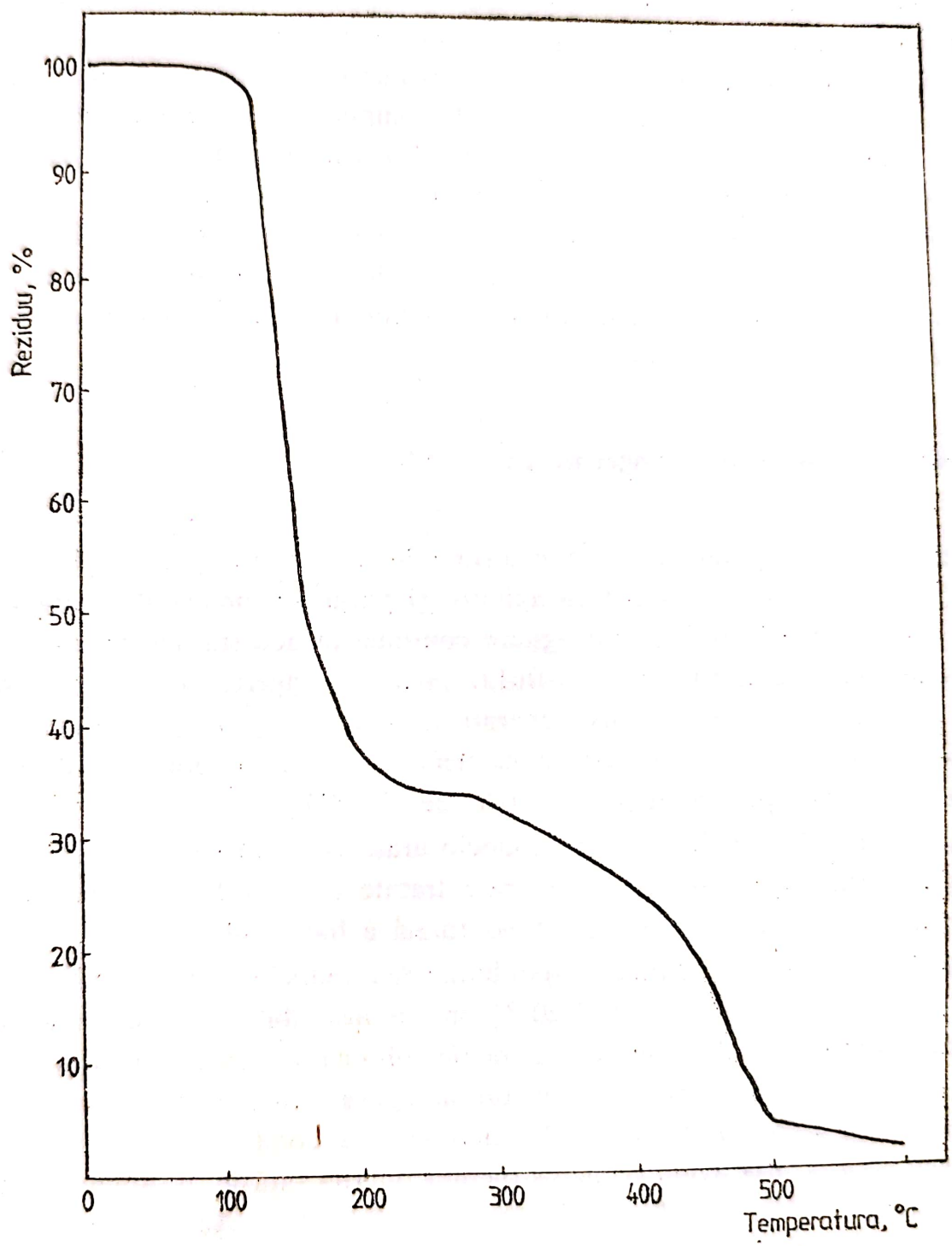


Fig. 4. — Curba termogravimetrică a *cis*-polibutadienei iodoclorurate.

Trebuie menționat că, atît polibutadienele iodoclorurate cît și cele bromurate, indiferent dacă este vorba de produșii reacției *cis*-polibutadienei sau 1,2-polibuta-

Scanned with OKEN Scanner

dienei, au fost insolubili într-un număr mare de solvenți uzuali (benzen, toluen, acetat de butil, metiletilcetonă, dioxan), inclusiv derivați halogenați ca tetraclorură de carbon, cloroform, dicloretan, tricloretilenă, tetracloretilenă, bromoform. Acești polimeri s-au dizolvat cu descompunere în dimetilformamidă, indicată de colorarea soluției, și au fost complet solubili în tetrahidrofuran.

În figura 4 se prezintă curba termogravimetrică obținută pentru *cis*-polibutadiena iodoclorurată, de unde rezultă că descompunerea termică a acesteia începe lent cu puțin înainte de 100°C, iar peste această temperatură se accentuează puternic fiind însoțită de degajare intensă de halogen și acizi halogenați.

În timp, polibutadienele halogenate se degradează, proces indicat de scăderea solubilității polimerilor—reticulare—și colorarea acestora în roz sau brun—eliminare de halogen. În toate cazurile polibutadienele iodoclorurate au fost mai stabile decît cele bromurate.

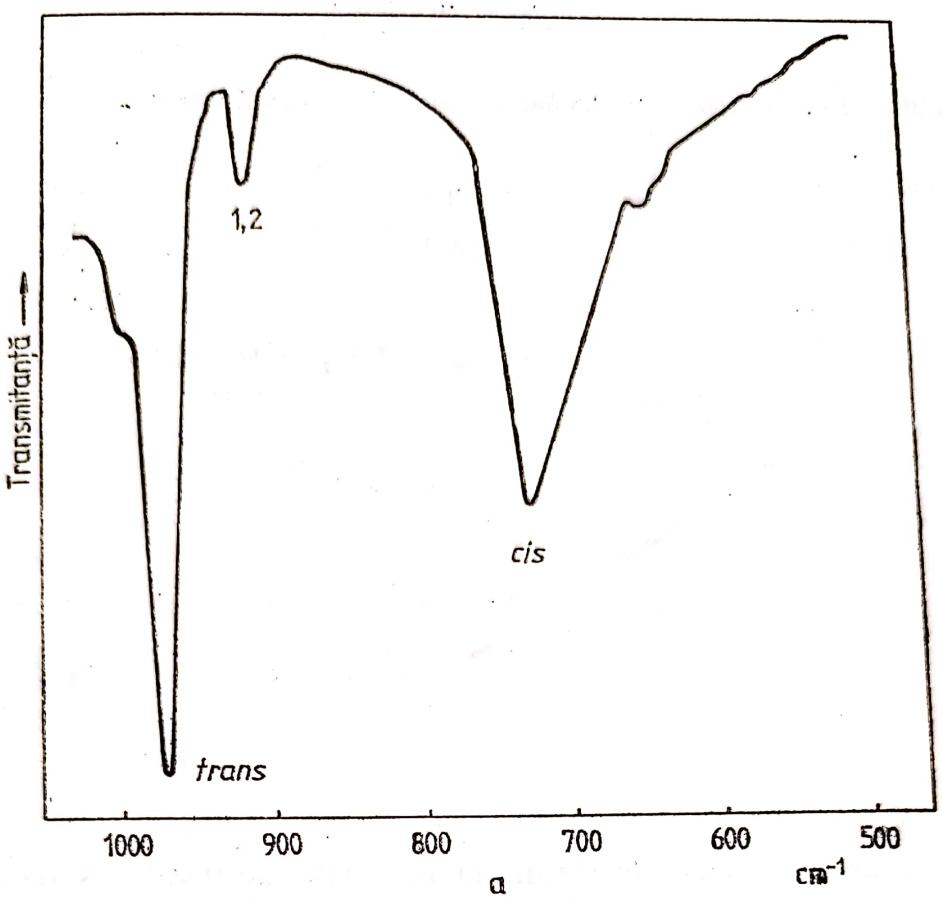
Reacțiile polibutadienelor halogenate cu n-butil-litiu

Polibutadienele halogenate au fost dizolvate în THF proaspăt distilat și uscat într-un balon din sticlă prevăzut cu agitator și purjat în prealabil cu argon. Apoi soluția a fost răcită la 0°C și sub agitare continuă în aceasta s-a picurat o soluție ciclohexanică de n-butil-litiu (n-BuLi) pînă la atingerea raportului stoechiometric. Produșii de reacție au fost separați din soluție prin precipitare cu izopropanol, uscați și apoi supuși analizei elementare și spectroscopice în IR și RMN de înaltă rezoluție (pe un aparat Varian, de 60 MHz).

Atît în cazul *cis*-polibutadienei iodoclorurate cît și în cazul 1,2-polibutadienelor iodoclorurate și respectiv bromurate tratate cu n-BuLi în raport stoechiometric analiza elementară a indicat lipsa totală a halogenilor.

Produsul de reacție dintre *cis*-polibutadiena iodoclorurată și n-BuLi a fost format din 80 % polimer solubil și 20 % produs insolubil (gel). Spectrele IR (fig. 5 *a*) și RMN (fig. 5 *b*) obținute pentru fracția solubilă au arătat că nu a avut loc reacția de cuplare a n-BuLi cu derivatul halogenat. Reacția principală (în proporție de 80 %) a fost o reacție de eliminare care a condus la reformarea polibutadienei, aceasta însă avînd o microstructură diferită față de *cis*-polibutadiena inițială și anume: 48 % *cis*-1,4, 47 % *trans*-1,4 și 5 % 1,2. Această reacție principală este însoțită și de una secundară, care răspunde de reticularea parțială a polimerului. Mecanismul probabil al reacției implică un schimb halogen-metal [3], urmat de eliminarea halogenurii de litiu. După cum această reacție este intra- sau intermoleculară, se formează polibutadienă (III) (*cis*:*trans* $\approx$ 1 : 1), respectiv poli-

Scanned with OKEN Scanner



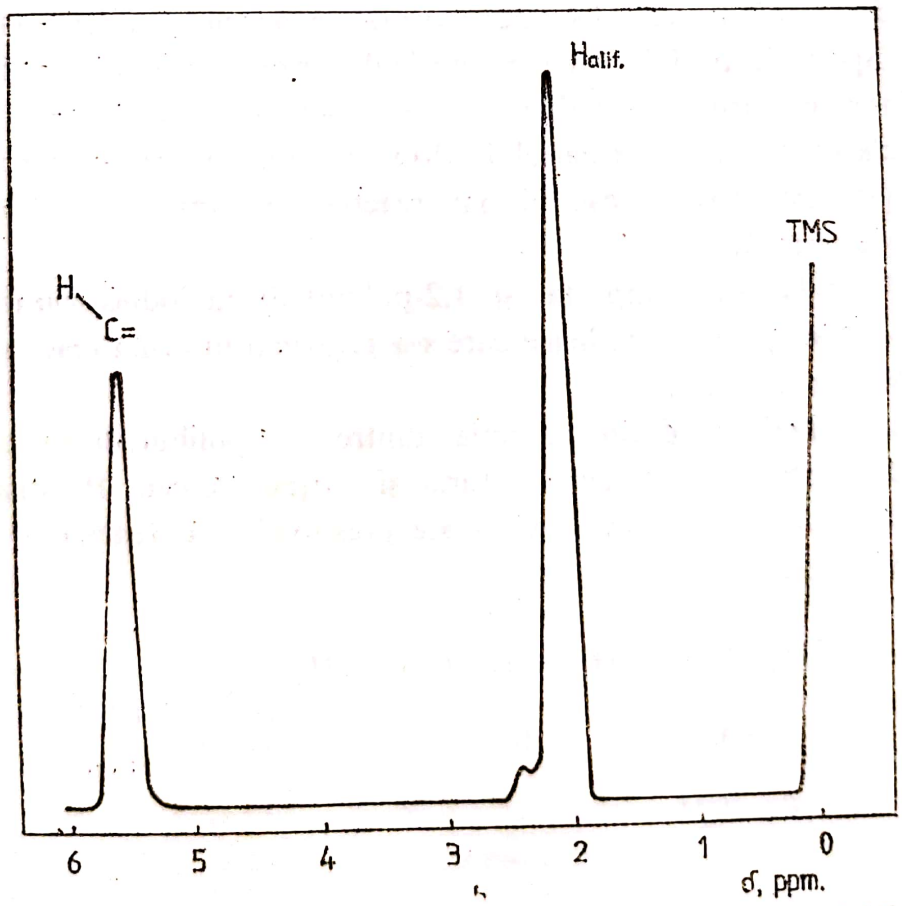
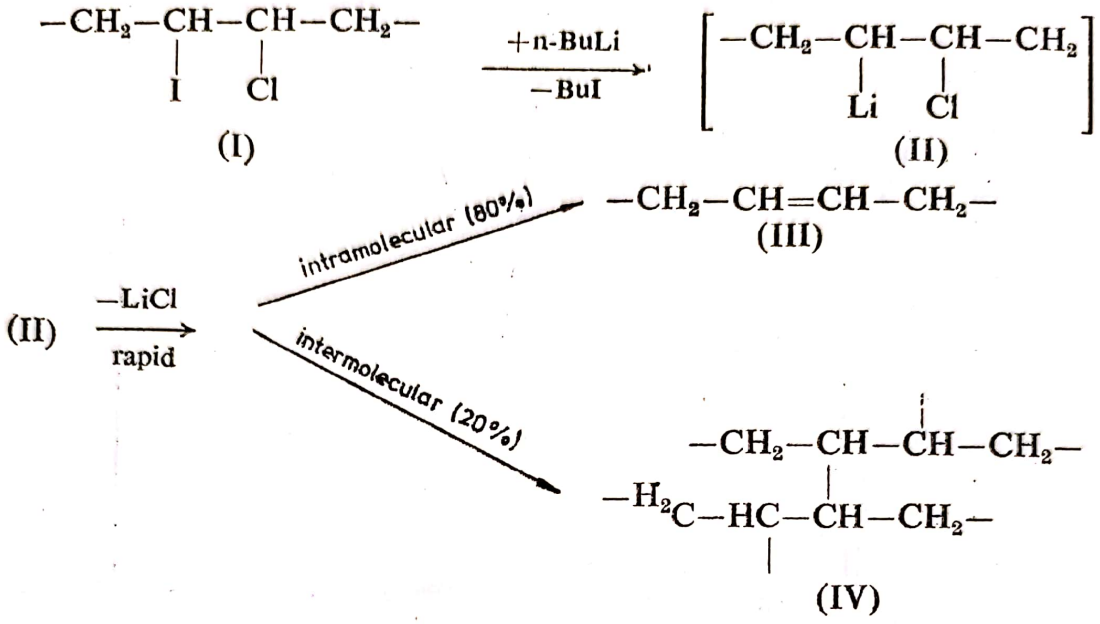


Fig. 5. — Spectrele IR (*a*) și RMN (*b*) ale produsului solubil al reacției dintre *cis*-polibutadiena iodoclorurată și n-bitil-litiu.

Scanned with OKEN Scanner

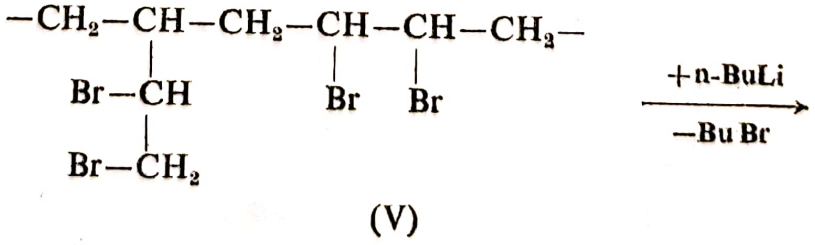
mer reticulat (IV). Schema de reacție propusă este următoarea:



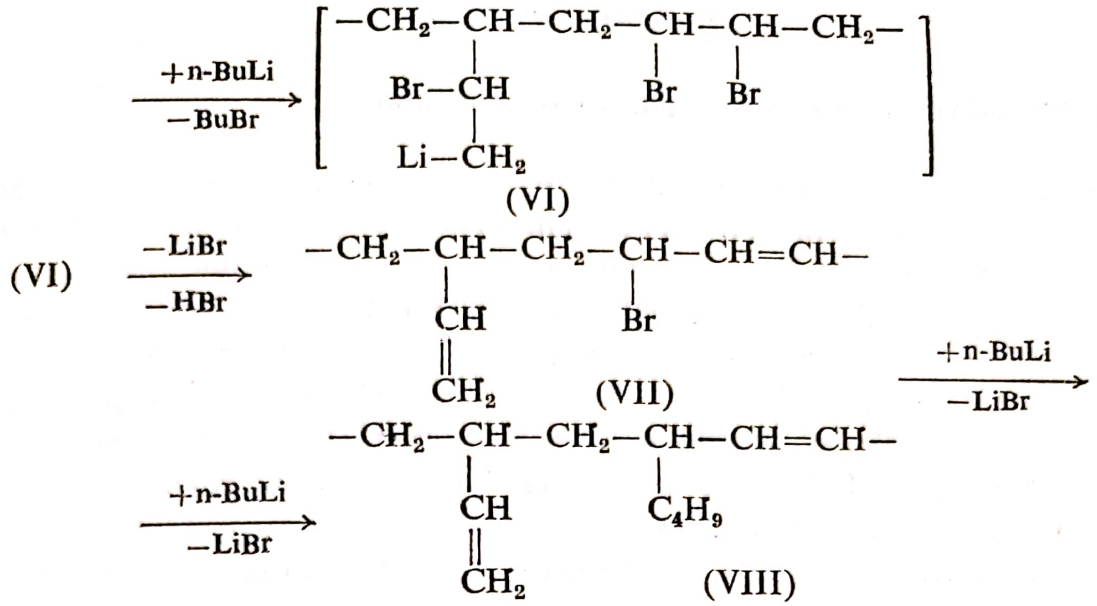
Am încercat să izolăm intermediarul litiat (II) efectuînd reacția dintre *cis*-polibutadiena iodoclorurată și n-BuLi la −78°C, adăugînd în amestecul de reacție una din următoarele substanțe: clorură de benzil, benzofenonă sau trimetil-clorsilan. Spectrele în UV (în care nucleul benzenic absoarbe puternic) nu au indicat cuplarea clorurii de benzil sau a benzofenonei și nici spectrul RMN nu a arătat cuplarea trimetil-clorsilanului. Prin urmare, se poate presupune că intermediarul (II) este foarte instabil, iar reacția de eliminare a clorurii de litiu este extrem de rapidă.

În mod similar s-a comportat și 1,2-polibutadiena iodoclorurată, cu deosebirea că microstructura polibutadienei care s-a reformat în urma reacției cu n-BuLi a rămas practic nealterată.

Întrucîtva diferit a decurs reacția dintre 1,2-polibutadiena bromurată și n-BuLi, conducînd la un polimer nesaturat și parțial alchilat. Pe baza spectrului RMN al polimerului din figura 6 se poate presupune că reacția a decurs după următoarea schemă:



(V)



Deci au avut loc concomitent reacţiile de cuplare şi de eliminare.

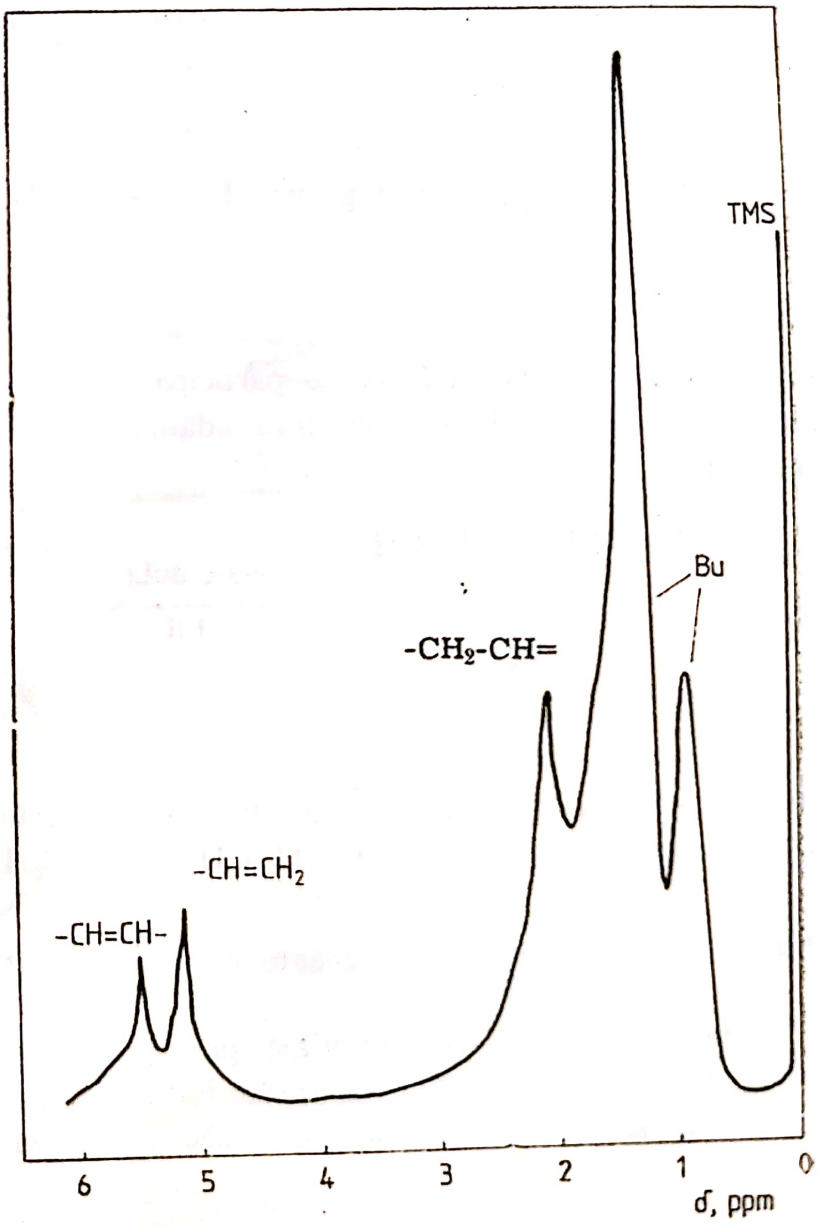
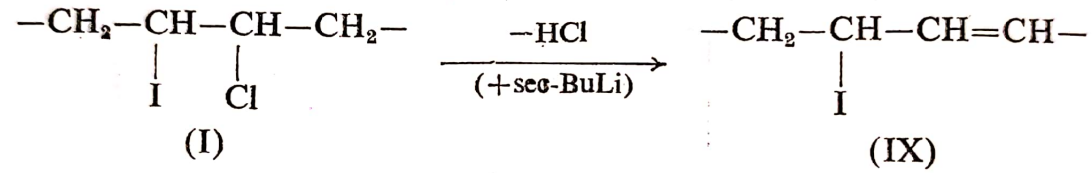


Fig. 6. — Spectrul RMN al polimerului rezultat prin reacţia dintre 1,2-polibutadienă bromurată şi n-butil-litiu.

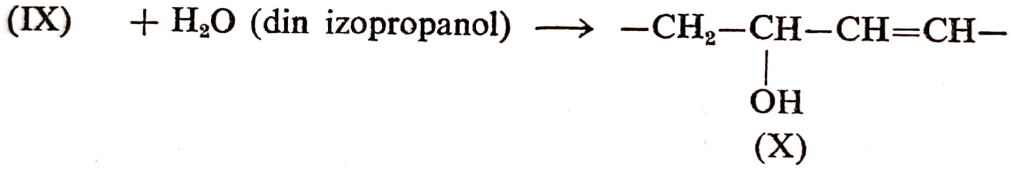
Scanned with OKEN Scanner

Reacțiile polibutadienelor halogenate cu sec-butil-litiu

Comportarea polibutadienelor halogenate în reacțiile cu sec-BuLi, efectuate în aceleași condiții ca în cazul n-butil-litiului, au decurs total diferit față de n-BuLi. Astfel, *cis*-polibutadiena iodoclorurată tratată cu jumătate din cantitatea stoechiometrică de sec-BuLi a condus la un derivat iodurat în poziția alilică (IX), indicat de analiza elementară, al cărui spectru în IR se prezintă în figura 7. Acest produs a rezultat, probabil, prin eliminare de acid clorhidric în prezența sec-butil-litiului care este o bază mai tare decît n-butil-litiul. Prezența benzilor caracteristice grupelor OH din spectrul IR (fig. 7) se datorează reacției dintre iodul alilic cu apa introdusă în izopropanolul utilizat la precipitarea polimerului, ceea ce reprezintă o dovadă a modului de eliminare a acidului clorhidric. Reacțiile par să fie următoarele:

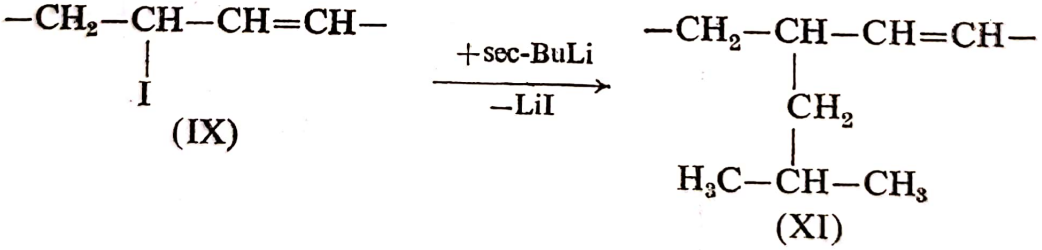


(I) (IX)



(X)

Intermediarul iodurat (IX) poate participa ușor în reacția de cuplare cu o cantitate suplimentară de sec-butil-litiu adăugat pînă la atingerea raportului stoechiometric:



(IX) (XI)

Spectrul RMN al polimerului (XI) (fig. 8) indică substituirea practic totală a iodului cu radical izo-butil ($=C-H: CH_2-C=: C_4H_9 = 1: 1{,}2: 0{,}5$).

Reacțiile polibutadienelor halogenate cu polistiril-litiu

Polistiril-litiul a fost sintetizat prin polimerizarea stirenului în tetrahidrofuran, drept catalizator fiind utilizat n-butil-litiu. Reacțiile dintre polibutadienele halogenate și polistiril-litiu au fost efectuate ca în cazul n- și sec-butil-litiului,

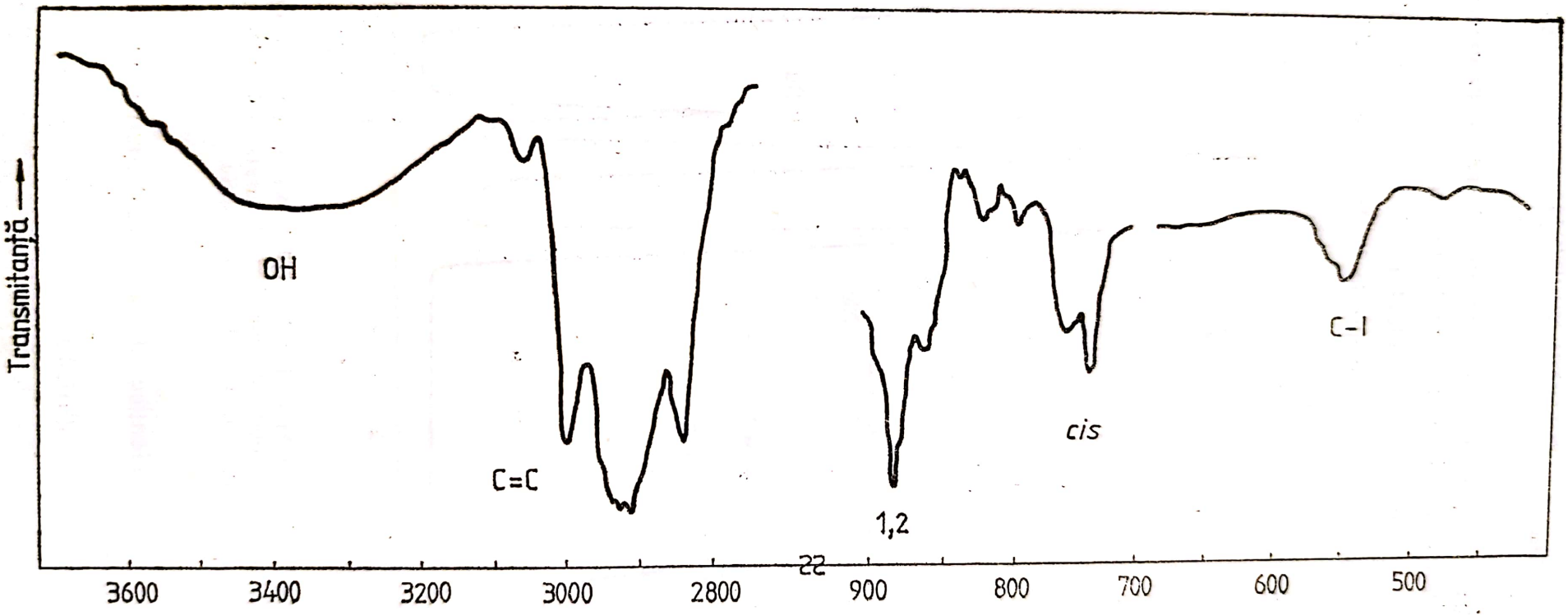


Fig. 7. — Spectrul IR al *cis*-polibutadienei iodoclorurate tratată cu jumătate din cantitatea stoechiometrică de sec-butil-litiu.

Scanned with OKEN Scanner

însă produsul de reacție a fost precipitat cu un amestec izopropanol-acetonă. Acetona a servit la îndepărtarea homopolistirenului nereacționat.

Atît în cazul *cis*-polibutadienei iodoclorurate cît și în cazul 1,2-polibutadienei s-au obținut copolimeri grefați, spectrele în IR și de RMN (fig. 9) ale pro-

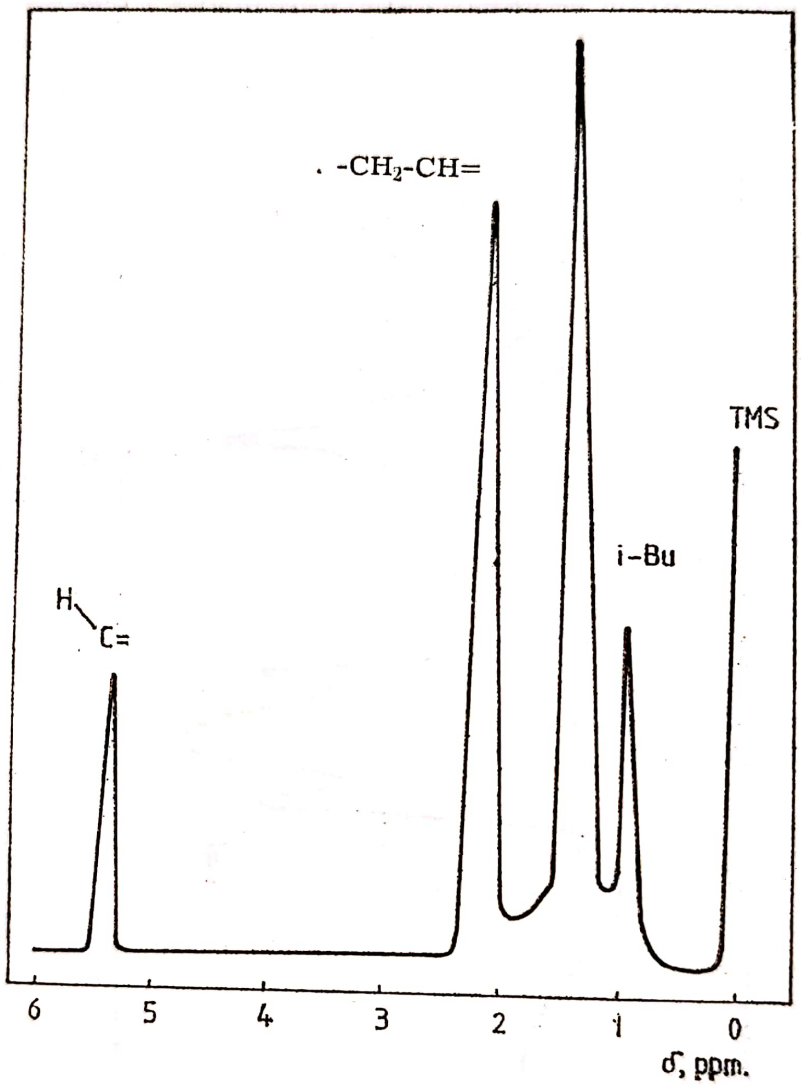
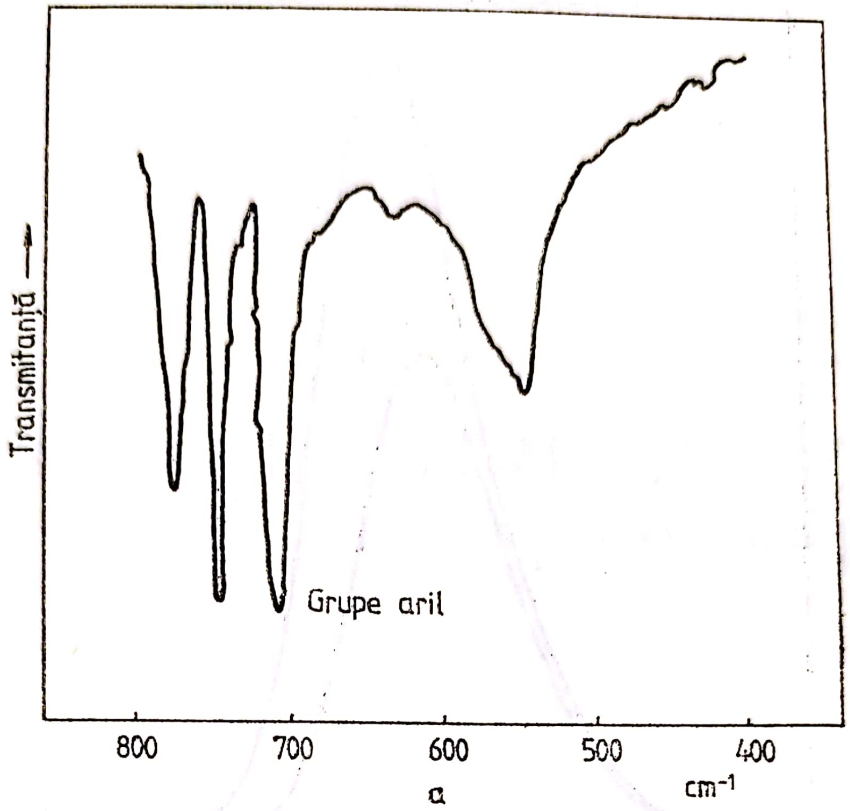


Fig. 8. — Spectrul RMN al polimerului (XI) rezultat în urma reacției dintre *cis*-polibutadiena iodoclorurată cu cantitatea stoechiometrică de sec-butil-litiu.

dușilor de reacție fiind practic identice, datorită contribuției puternice a ciclurilor benzenice la aceste spectre.

Randamentul de grefare a polistiril-litiului pe *cis*-polibutadiena iodoclorurată a fost de 25 % (determinat gravimetric), rezultînd și 5 % gel. Copolimerul grefat



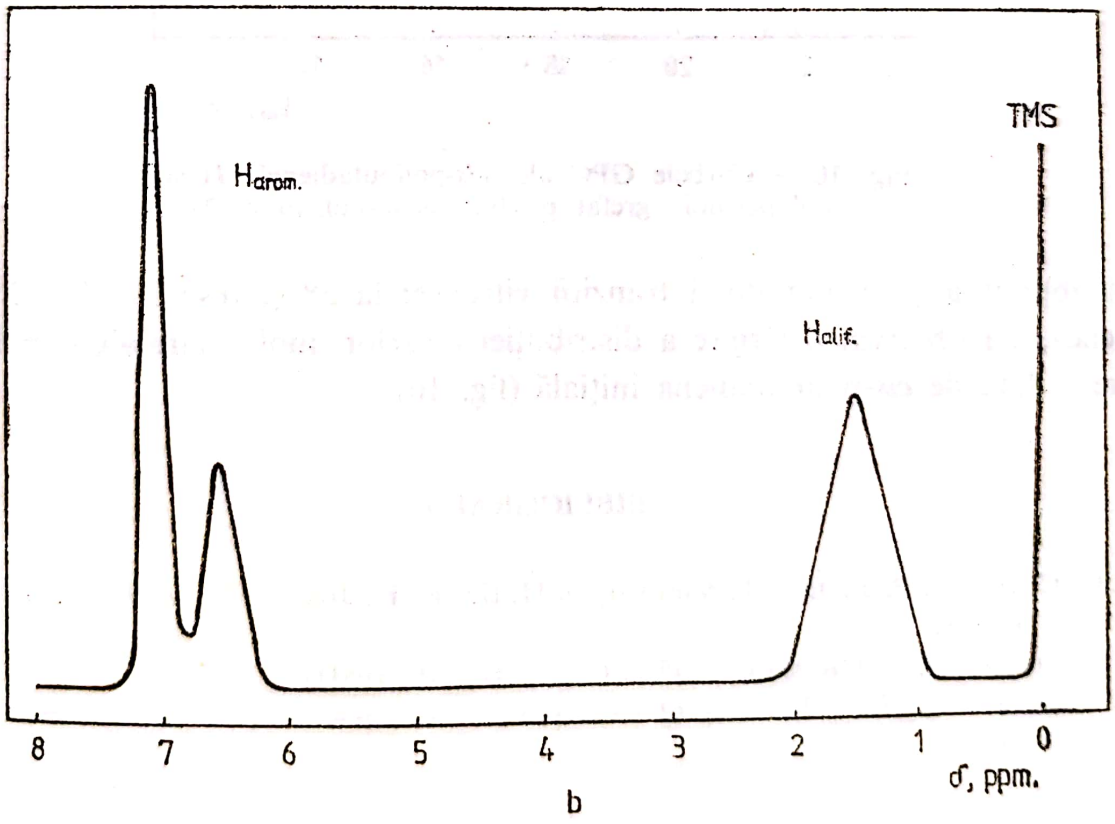


Fig. 9. — Spectrele IR(*a*) și RMN(*b*) ale copolimerului grefat obținut prin reacția dintre *cis*-polibutadiena iodoclorurată și polistiril-litiu.

Scanned with OKEN Scanner

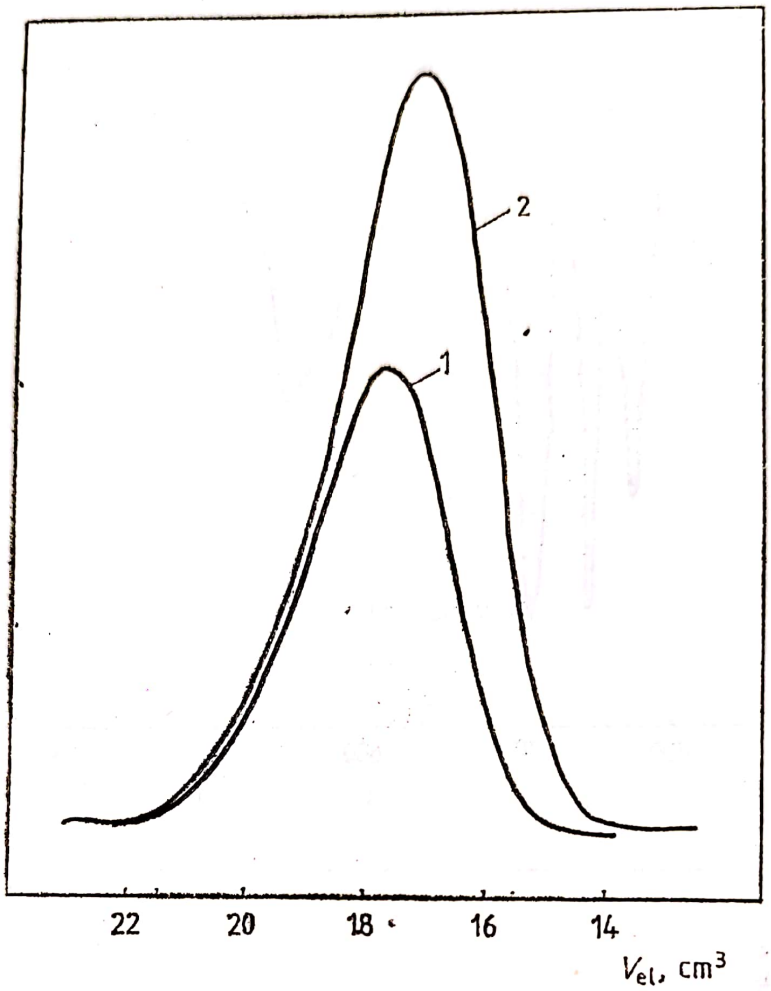


Fig. 10. — Curbele GPC ale *cis*-polibutadienei (*1*) și copolimerului grefat polibutadienă-polistiren (*2*).

astfel obținut a prezentat două tranziții vitroase: la 38 și respectiv la 92°C. De asemenea, s-a observat o lărgire a distribuției maselor moleculare ale copolimerului grefat față de *cis*-polibutadiena inițială (fig. 10).

BIBLIOGRAFIE

1. J.C.W. Chien, C. P. Lillya, T. Sarubbi, B.-H. Su, R.-H. Juang, *Polym. Preprints*, **22**, 150 (1981).
2. R. W. Higgins, J. C. Chessick, *J. Org. Chem.*, **16**, 249 (1951).
3. B. J. Wakefield, „The Chemistry of Organolithium Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1974.

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul V

RELAȚII ÎNTRE STRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI

Scanned with OKEN Scanner

BLOC-COPOLIMERI CU REȚELE DILUATE. PROPRIETĂȚILE BLOC-COPOLIMERILOR BUTADIEN-STIRENICI EXTINȘI CU ULEI*)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA,
E. BUZDUGAN, RODICA STANCU, IRINA CERCHEZ

Studiul bloc-copolimerilor cu rețele elastice diluate și în mod special al bloc-copolimerilor butadien-stirenici liniari sau stelați (elastomeri termoplastici) conținînd un diluant al matricei elastice ca de exemplu uleiuri de extindere sau alți plastifianți, prezintă un interes practic deosebit dacă se ține seama de faptul că o proporție considerabilă din consumul actual de cauciucuri termoplastice este sub formă de sortimente extinse cu ulei. În această lucrare se prezintă unele dintre rezultatele obținute într-un program de cercetări privind proprietățile elastomerilor termoplastici liniari și stelați extinși cu ulei într-un interval larg de concentrații.

Au fost studiate două serii de bloc-copolimeri, liniari (L), respectiv stelați (S), cu compoziții chimice diferite dar cu mase moleculare relativ apropiate, sintetizați prin procedeele uzuale de polimerizare anionică [1]. Proprietățile polimerilor sînt date în tabelul 1 din lucrarea [2] (v. p. 300 din acest volum). Uleiurile utilizate ca diluanți au acoperit o gamă largă de compoziții, de la un ulei parafinic-naftenic practic lipsit de hidrocarburi aromatice (uleiul I) la un ulei cu conținut ridicat de aromatice (uleiul III). Proprietățile uleiurilor sînt date în tabelul 2 (v. p. 300 din acest volum).

Din soluțiile de polimer conținînd proporțiile necesare de ulei au fost turnate, prin centrifugare [3], filme care au servit la determinarea proprietăților fizice și mecanice ale polimerilor extinși cu ulei. Proprietățile de tracțiune au fost determinate pe epruvete halteră standard, la viteza de întindere de 0,5 $m \cdot min^{-1}$, cu aju-

*) Text prescurtat al conferinței plenare prezentate la Simpozionul Internațional de Macromolecule—IUPAC—Macro—83, București, 5—9 septembrie 1983. Un rezumat al conferinței este sub tipar în *Pure and Applied Chemistry*.

Scanned with OKEN Scanner

torul unui dinamometru Zwick model 1454. Determinările de duritate au fost efectuate cu ajutorul unui durometru Zwick cu greutăți în scala Shore A. Toate măsurătorile fizice și mecanice au fost făcute la temperatura de 25°C. Viscozitățile în topitură au fost măsurate la 170°C cu un reometru capilar Instron tip 3211 prevăzut cu o capilară de 4''×0,06'' pentru care efectele de capăt au fost neglijabile.

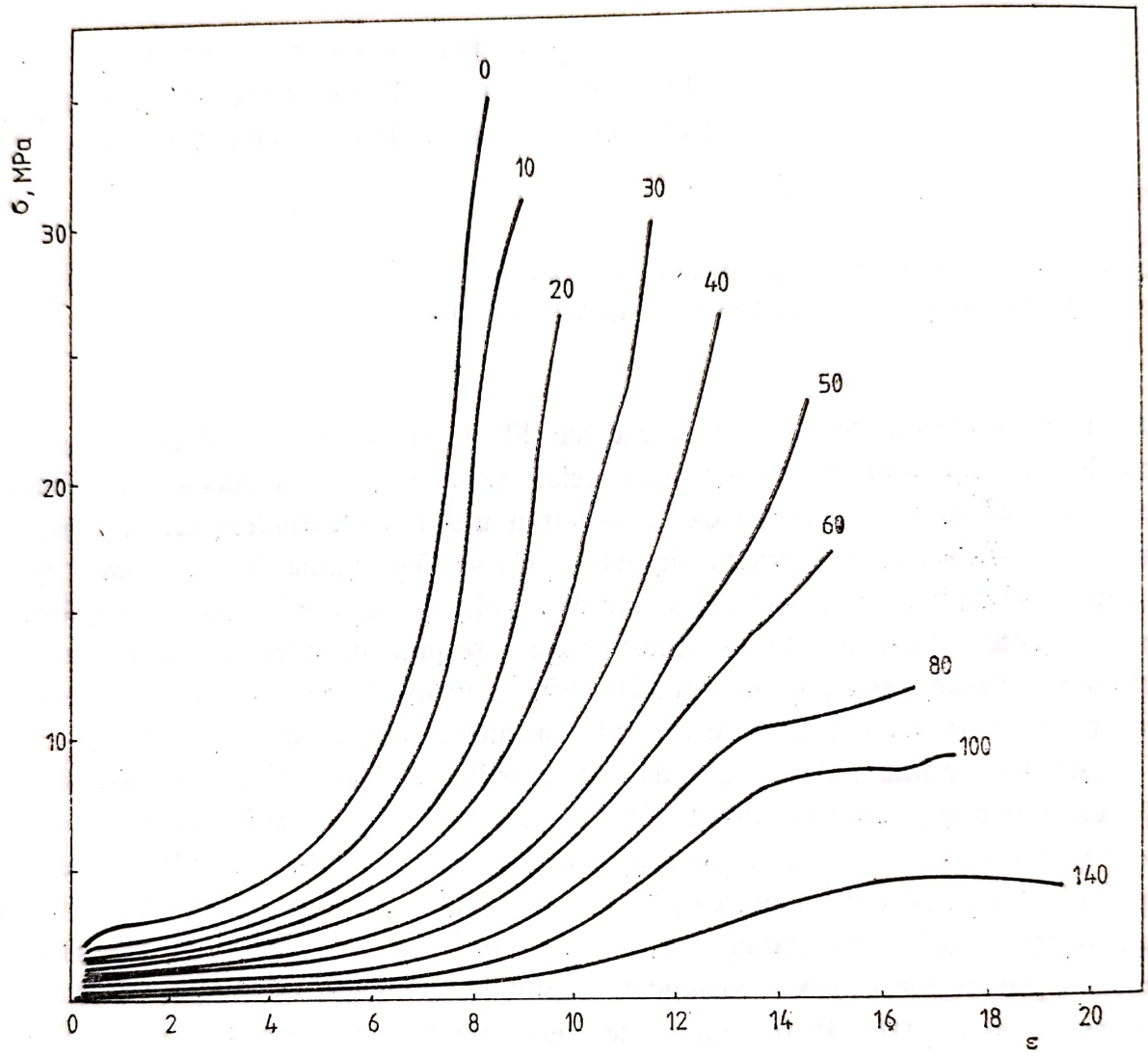


Fig. 1. — Curbe alungire-efort pentru sistemul L-1/ulei I, filme depuse din toluen, la prima tracțiune. Concentrația uleiului (în phr) este notată pe curbe.

Proprietățile de tracțiune (alungire-efort) ale cauciucurilor termoplastice butadien-stirenice prezintă o serie de particularități legate de structura compozită a acestor materiale. Astfel, cu ajutorul familiei de curbe alungire-efort date în figura 1 pentru sistemul L-1/ulei I la diferite grade de diluare, pot fi puse în evidență următoarele efecte:

— fluajul (tranziția plastomer-elastomer) care apare la alungiri reduse și se datorește distrugerii mecanice a fazei continue de polistiren [3—6];

Scanned with OKEN Scanner

— efectul de rigidizare care apare la alungiri medii, explicat de Alfonso și Pedemonte [7] prin apropierea și comprimarea laterală a domeniilor rigide polistirenice în momentul atingerii unei alungiri relative critice. Acest din urmă efect poate fi și mai bine identificat într-o diagramă dublu logaritmică a efortului „real" (forța raportată la aria instantanee a secțiunii epruvetei) în funcție de raportul de alungire (figura 2).

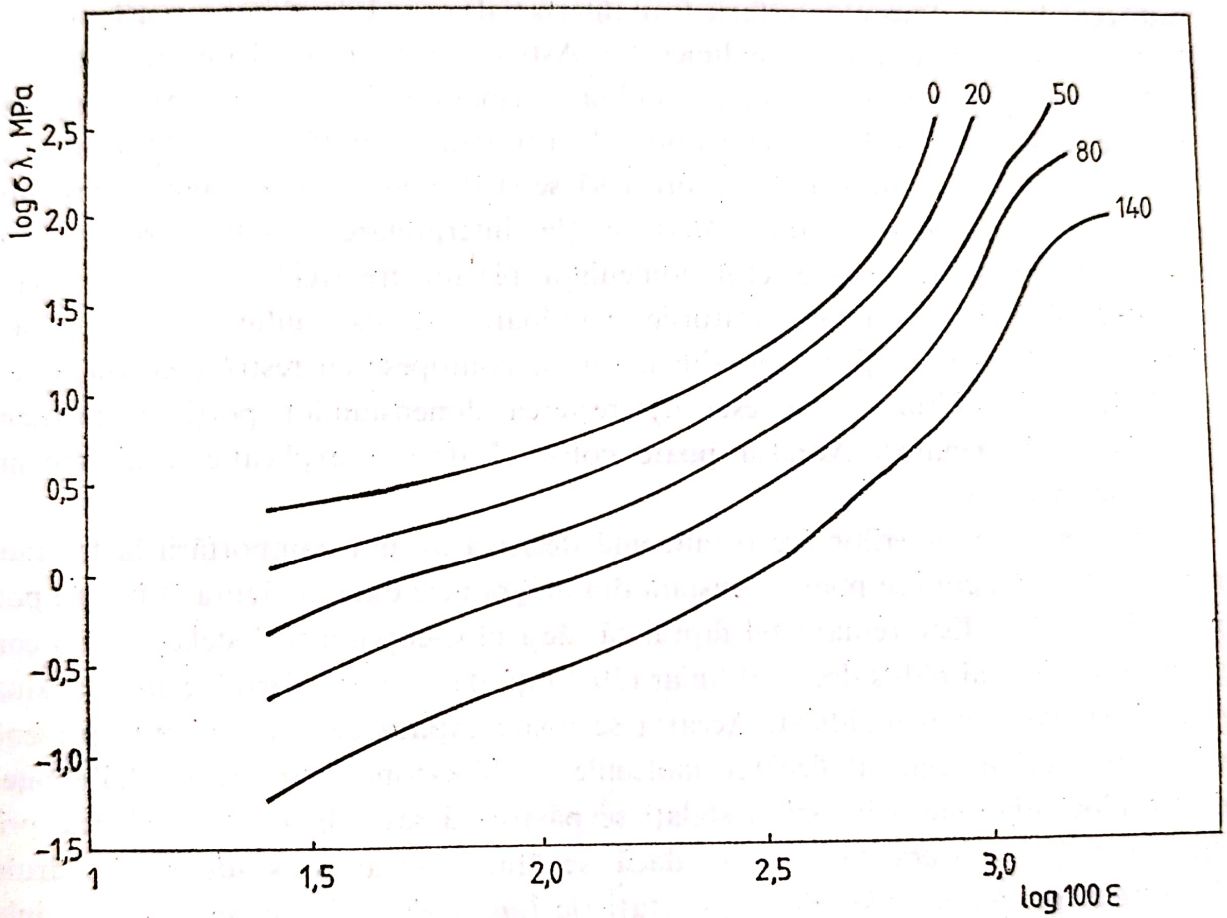


Fig. 2. — Variația efortului real cu alungirea relativă pentru sistemul L-1/ulei I, pentru filme depuse din toluen. Concentrația uleiului (în phr) este notată pe curbe.

Prin diluarea bloc-copolimerilor comportarea la tracțiune a acestora se modifică într-un mod previzibil: datorită descreșterii fracției de volum a polistirenului, faza vitroasă continuă se rupe mult mai ușor și, la grade de diluare ridicate, distanța dintre domeniile plastomere devine prea mare pentru a permite formarea de punți. În consecință, efectul de fluaj scade. De asemenea, alungirea relativă la care efectul de rigidizare apare, crește cu conținutul de ulei de extindere. Trebuie remarcat că, cel puțin pentru proporții ridicate de ulei, alungirea critică la care are loc rigidizarea este mai mare decît aceea prevăzută de teoria lui Alfonso și Pedemonte [7].

Scanned with OKEN Scanner

Faptul poate fi atribuit fie unui efect viscoelastic (de notat că în această lucrare sînt discutate doar date de *neechilibru)*, fie unui efect morfologic care implică stratul interfazic al domeniilor. Tranziția dintre domeniile plastomere și matricea elastomeră nu este netă: densitatea unităților stirenice crește continuu în apropierea domeniilor, astfel încît punctele de legătură dintre blocurile polistirenice și cele polibutadienice nu se găsesc pe aceeași înfășurătoare. Domeniile sînt deci înconjurate de un strat interfazic a cărui limită este difuză atît spre nucleul domeniului cît și spre matricea elastică. Stratul interfazic (sau interfacial) ocupă de obicei o porțiune considerabilă din volumul total al polimerului. Astfel, conform calculelor termodinamice ale lui Meier [8], pentru un dibloc-copolimer cu masa moleculară de 100 000 $g \cdot mol^{-1}$ și mase moleculare egale ale celor două blocuri, stratul interfazic constituie circa 1/4 din volumul total. Este deci mai corect să se ia în considerație comportarea întregului sistem domeniu — strat interfazic la interpretarea comportării mecanice a materialului și nu doar efectul domeniilor plastomere rigide [2,9]. Pe măsura creșterii diluției sistemului, straturile exterioare ale sistemului domeniu — strat interfazic se gonflează și, în cele din urmă, se contopesc cu restul matricei. Rezultatul final al acestui proces este descreșterea dimensiunilor porțiunii rezistente mecanic a domeniilor. Aceasta poate constitui deci o explicație a discrepanței discutate mai sus.

Structura polimerilor are o influență decisivă asupra comportării la tracțiune a acestora, după cum se poate constata din diagramele date în figura 3 pentru polimerii L-1 și S-2. Este remarcabil faptul că, deși bloc-copolimerul stelat are un conținut de stiren mai redus decît cel liniar (30,7 față de 34,5%), efortul elastic la alungire constantă este mai ridicat. Aceasta se poate explica cu ușurință prin prezența unui punct fix în centrul fiecărei molecule de bloc-copolimer stelat. Diferențele dintre bloc-copolimerii liniari și stelați se păstrează sau chiar se amplifică prin diluare, după cum era de așteptat dacă se ține seama de scăderea numărului de puncte de contact ale ghemului statistic (*entanglements*) în prezența uleiului de extindere.

Dacă, la turnarea filmelor de polimer, se înlocuiește toluenul cu ciclohexan, se constată apariția anumitor modificări în comportarea la tracțiune a bloc-copolimerilor, în special scăderea fluajului, după cum se poate observa din figura 4. Această observație este în concordanță cu opiniile actuale privind efectul solvenților asupra morfologiei bloc-copolimerilor butadien-stirenici [10, 11]. Ciclohexanul este un solvent selectiv pentru polibutadienă și, în timpul turnării filmului de polimer din soluție, blocurile polistirenice precipită încă din primele stadii ale evaporării formînd domenii gonflate cu proporții mai scăzute de solvent decît matricea. Din acest motiv, în filmul format domeniile polistirenice sînt în mare măsură izolate, cu un număr redus de punți între ele. Dimpotrivă, toluenul este un solvent bun atît pentru polibutadienă cît

Scanned with OKEN Scanner

şi pentru polistiren; filmele turnate din toluen tind să formeze o fază continuă puternică de polistiren care se extinde practic pe dimensiunile întregului material. Aceasta decurge din faptul că domeniile polistirenice sînt puternic gonflate în ultimele stadii ale formării filmului şi contactele dintre ele sînt foarte frecvente. Mate-

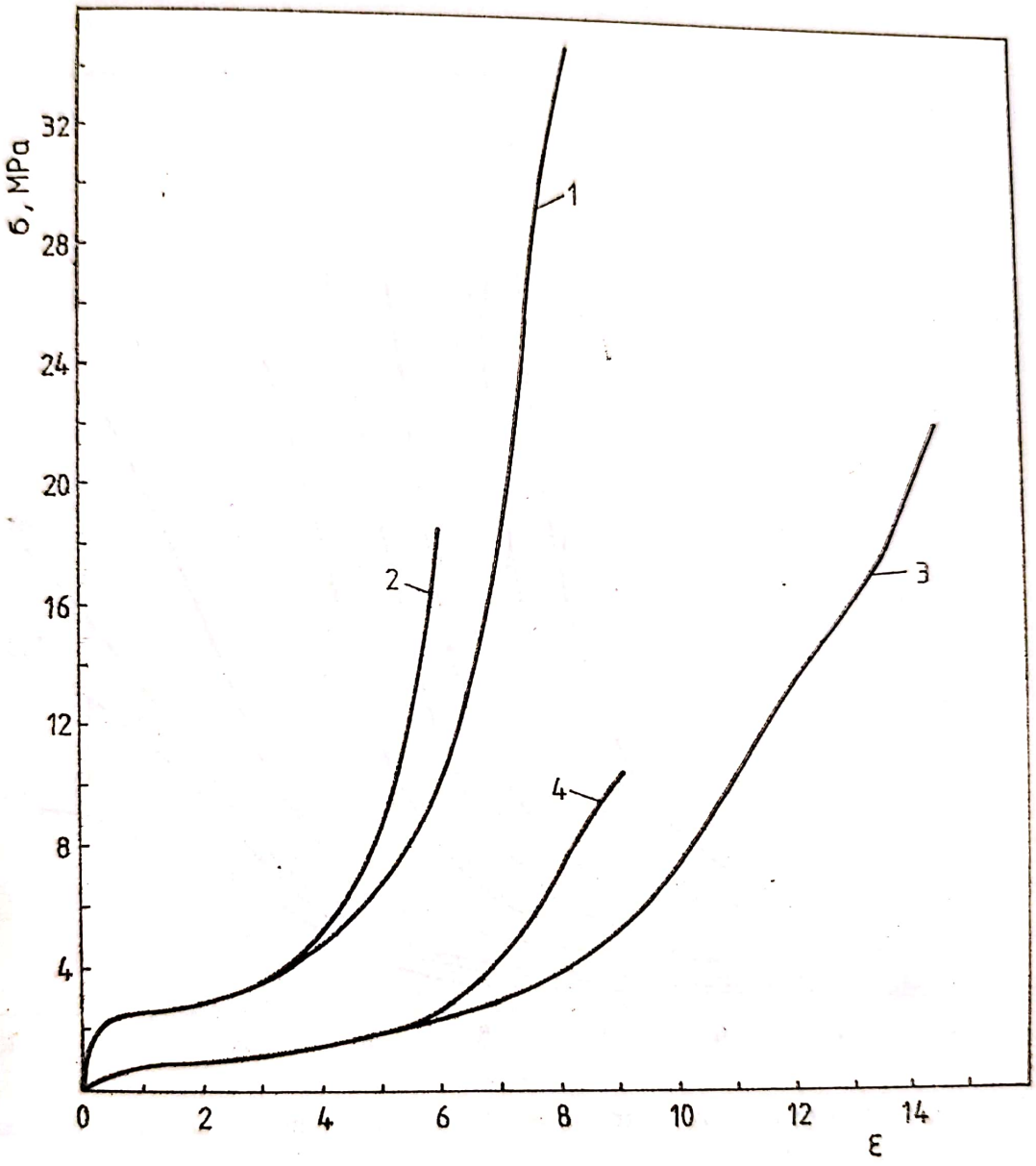


Fig. 3. — Curbe alungire-efort pentru bloc-copolimeri liniari şi stelaţi. *1*. L-1; *2*. S-2; *3*. L-1/50 phr ulei I; *4*. S-2/50 phr ulei I.

rialul poate fi deci privit ca o reţea interpenetrantă de polistiren şi polibutadienă. Distrugerea reţelei de polistiren la prima tracţiune dă naştere fenomenului de fluaj.

Compoziţia chimică a uleiului exercită o influenţă puternică asupra comportării la tracţiune a sistemelor de bloc-copolimeri diluaţi. La aceeaşi concentraţie de

Scanned with OKEN Scanner

diluant, pe măsură ce crește conținutul de hidrocarburi aromatice crește și panta curbei alungire-efort pentru o alungire relativă dată. După cum se observă din diagramele date în figura 5, chiar un conținut relativ redus de hidrocarburi aromatice are un efect destul de puternic asupra modulului de tracțiune. Deși, după cum s-a mai arătat [2], pe măsura creșterii concentrației de hidrocarburi aromatice scade

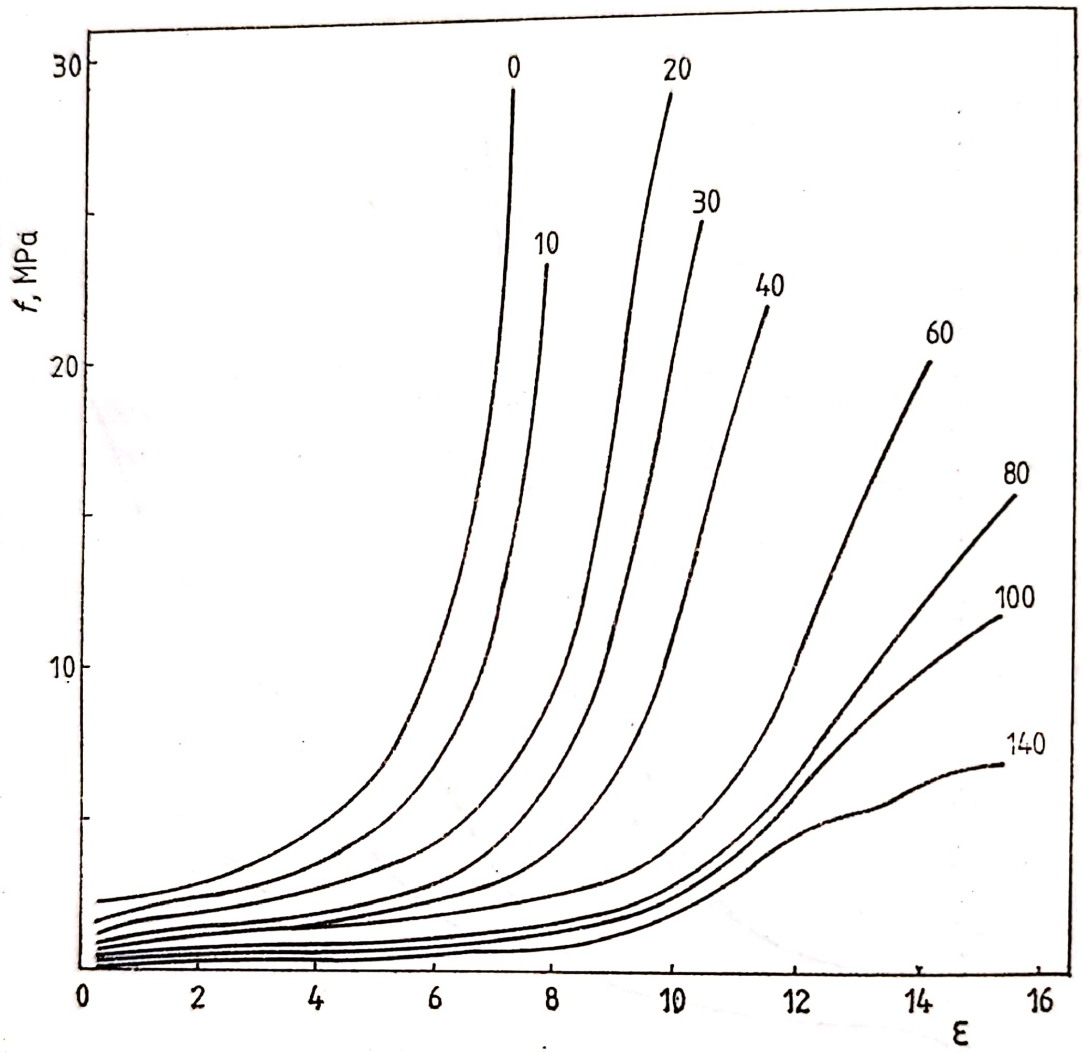


Fig. 4.—Curbe alungire-efort pentru sistemul L-1/ulei I. Filme depuse din ciclohexan.

temperatura de tranziție vitroasă a fazei plastomere, la temperatura camerei factorul dominant pare a fi absorbția mărită de ulei în sistemul domeniu — strat interfazic, ceea ce duce la creșterea fracției de volum a fazei rigide și, deci, la creșterea modulului elastic al materialului în ansamblu.

Este surprinzător că, în ciuda părerii larg răspîndite, bloc-copolimerii diluați cu uleiuri înalt aromatice își păstrează o rezistență ridicată la tracțiune chiar la proporții ridicate de ulei (fig. 6). Această observație este valabilă numai la tempe-

ratura camerei. Aceeași observație este valabilă pentru amestecuri de uleiuri aromatice și parafinice; într-un set separat de experiențe au fost obținute proprietăți de tracțiune bune prin diluarea polimerului L-1 cu amestecuri de ulei I și ulei III, conținînd chiar proporții ridicate de hidrocarburi aromatice. Se poate da, deci,

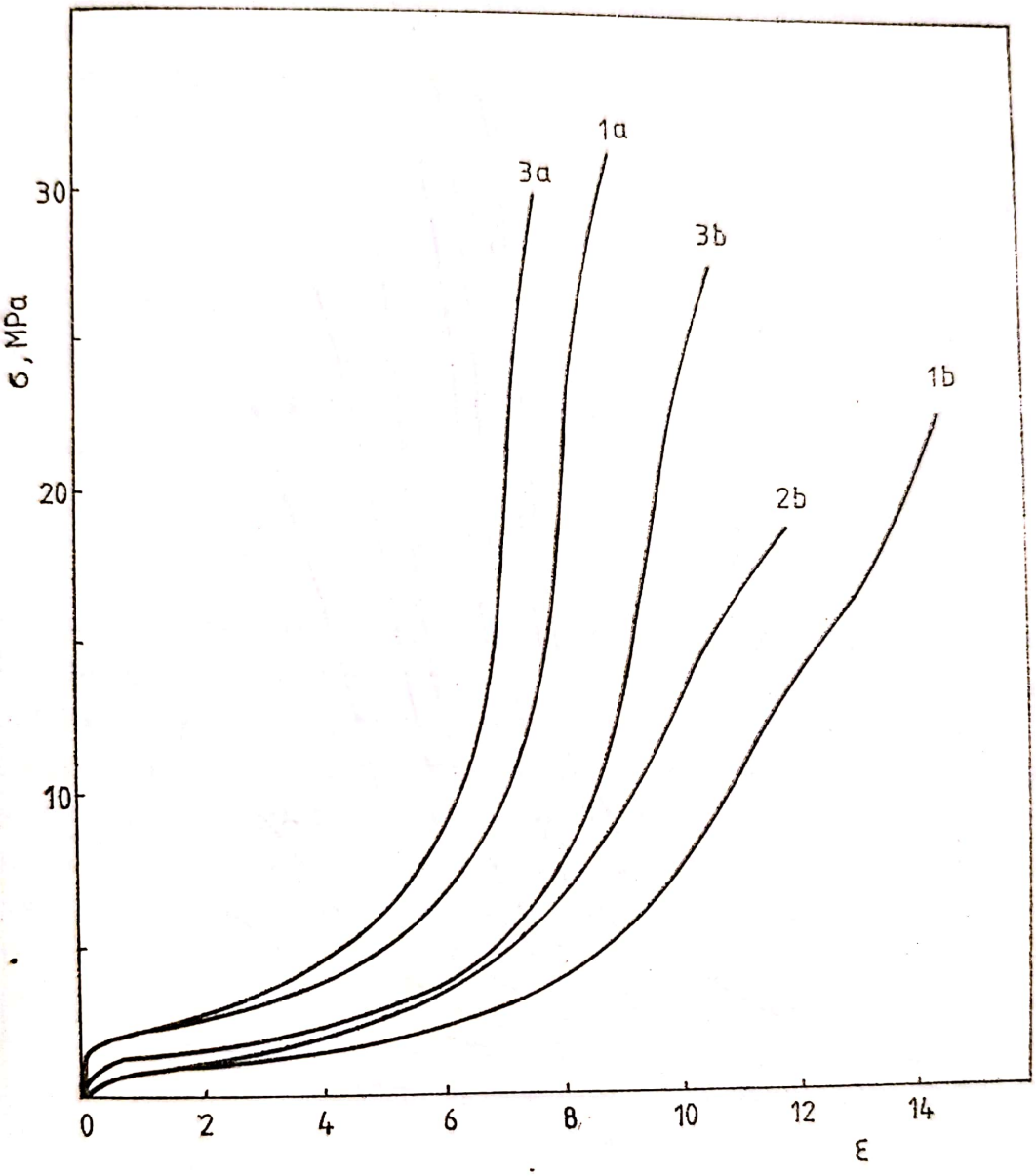


Fig. 5. — Efectul compoziției uleiului asupra comportării la alungire a filmelor de polimer L-1 diluate cu ulei I, depuse din toluen.
1. Ulei I; *2*. Ulei II; *3*. Ulei III; *a*. 10 phr, *b*. 50 phr.

un răspuns pozitiv la întrebarea dacă amestecurile de uleiuri parafinice și aromatice pot înlocui uleiurile naftenice ca extenderi pentru cauciucuri [12] cel puțin în cazul cauciucurilor termoplastice butadien-stirenice, desigur dacă nu se ține seama de efectele de culoare nefavorabile și de scăderea stabilității polimerilor extinși.

Scanned with OKEN Scanner

Pe lîngă cele două efecte menționate anterior (fluajul și rigidizarea), un al treilea efect a fost identificat în cazul bloc-copolimerilor cu rețele diluate, la concentrații de diluant relativ ridicate (de exemplu la peste 50 phr ulei în sistemul L-1/ulei I) și anume o inflexiune a curbelor alungire-efort (v. fig. 1, 4 și 6). O încer-

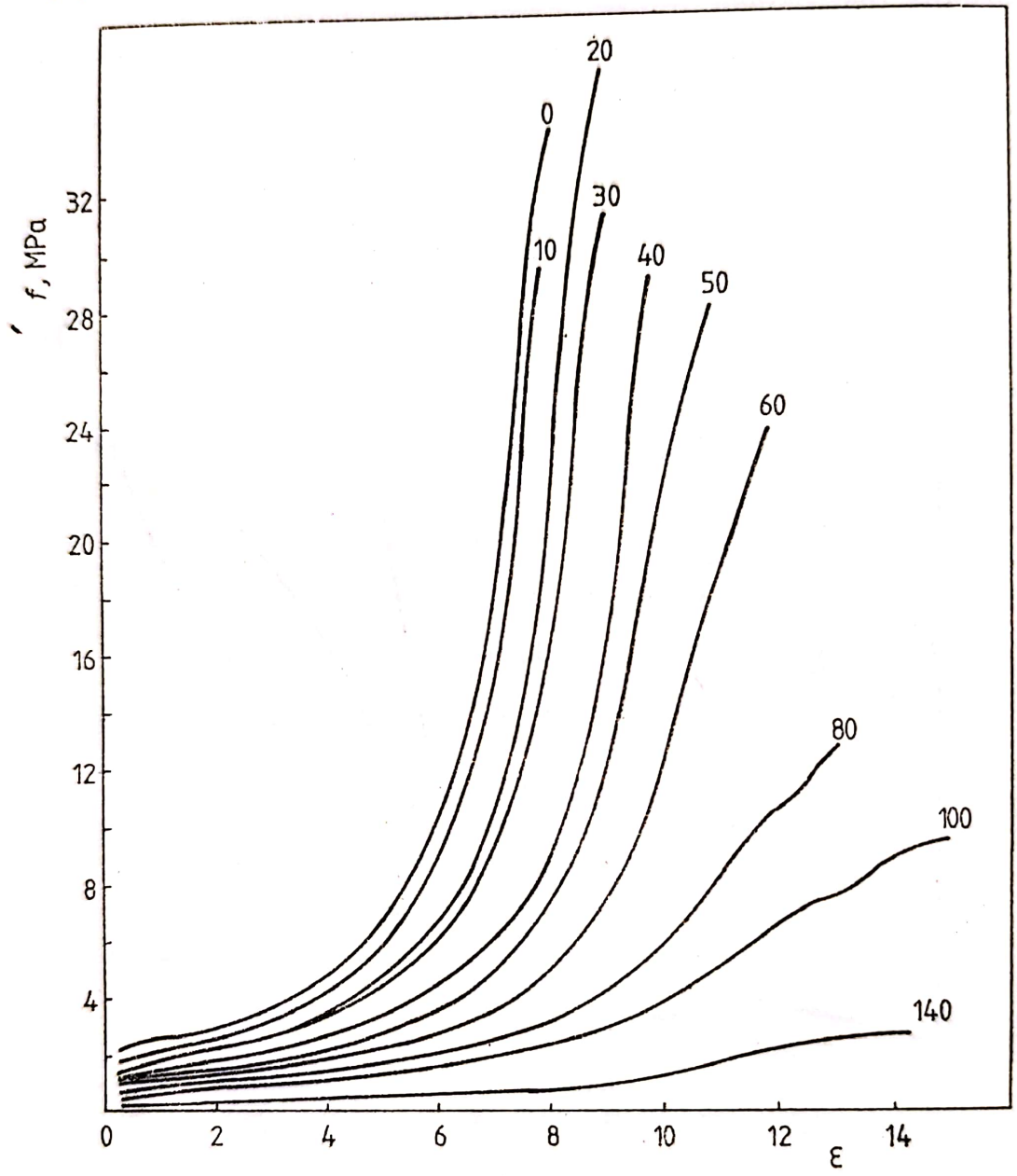


Fig. 6. — Curbe alungire-efort pentru sistemul L-1/ulei III. Filme depuse din toluen. Concentrația uleiului (în phr) este notată pe curbe.

care de explicație a acestui efect care apare la deformări mari se bazează pe presupunerea că stratul interfazic, slăbit prin absorbția de ulei în porțiunile sale exterioare, cedează la atingerea unui efort unitar critic și suferă o orientare în direcția principală a deformării. La deformări mai mari efortul crește din nou, datorită deformabilității mai limitate a nucleului dur al sistemului domeniu—strat interfazic.

Scanned with OKEN Scanner

Studiul variației modulului de tracțiune (definit ca efortul unitar la un raport de alungire prestabilit, de obicei $\lambda = 4$ sau $\lambda = 6$) cu gradul de diluare al bloc-copolimerilor liniari sau stelați a arătat că, după o scădere inițial lentă urmează o scădere mai abruptă, momentul apariției tranziției depinzînd de compoziția polimerului de bază: cu cît polimerul este mai bogat în polistiren, cu atît tranziția apare la concentrații de ulei mai scăzute [2]. Această observație a constituit, dealtfel, prima indicație că în sistemele diluate de bloc-copolimer au loc tranziții ale proprietăților, dependente de gradul de diluare. Dependența modulului de tracțiune de gradul de diluare și de compoziția polimerului de bază poate fi exprimată cantitativ prin ecuația [2]:

$$f = (C_1' + C_2'/\lambda)\,(\lambda - 1/\lambda^2)\,\varphi_R^{1/3}(\varphi_{S,0}^{-1/2}\,\gamma)^n,$$

unde $\lambda = L/L_0$ este raportul de alungire, φ_R este fracția de volum a elastomerului în matricea diluată, $\varphi_{S,0}$ este fracția de volum a fazei polistirenice în bloc-copolimerul inițial, iar C_1' și C_2' sînt constante. Valoarea exponentului n este 4/3 pentru $\varphi_S > 0{,}2$, respectiv 4 pentru $\varphi_S < 0{,}18$. Funcția Guth-Smallwood, γ, este definită prin expresia

$$\gamma = E/E_0 = 1 + 2{,}5\,\varphi_S + 14{,}1\varphi_S^2,$$

unde E este modulul de elasticitate al elastomerului șarjat (cu domenii polistirenice), iar E_0 modulul de elasticitate al matricei. Efectul observat la fracții de volum ale polistirenului cuprinse între 0,18 și 0,2 a fost inițial atribuit unei tranziții morfologice, de exemplu de la domenii plastomere lamelare ori cilindrice, la domenii sferice. În acest caz însă, tranzițiile ar trebui să aibă loc la valori critice constante ale φ_S pentru toți polimerii investigați, ceea ce nu s-a putut dovedi experimental. Se pare deci că apariția tranziției menționate este influențată nu numai de fracția de volum a fazei rigide ci și de concentrația uleiului în matricea elastică. Pentru tranziția discutată, migrarea uleiului, la concentrații care depășesc valoarea de echilibru, din matrice spre suprafața sistemului domeniu — strat interfazic avînd drept consecință pierderea capacității de ranforsare a domeniilor [13] a fost propusă [2] ca mecanism posibil prin care prezența uleiului în concentrații critice ar putea asista o tranziție morfologică. După cum se va arăta în continuare, această concepție privind tranzițiile asistate s-a dovedit foarte fructuoasă în înțelegerea fenomenelor care au loc în sistemele bloc-copolimere diluate.

Studiul variației durității bloc-copolimerilor cu concentrația de ulei adăugat ca diluant [14] a relevat de asemenea existența unei tranziții nete la $\varphi_S = 0{,}2$. Ecuația care leagă duritatea de ceilalți parametri ai materialului este:

$$H = H_0\,\varphi_R^{1/3}(\varphi_{S,0}^{a}\,\gamma)^n$$

Scanned with OKEN Scanner

unde simbolurile au semnificațiile de mai sus iar H_0 este o constantă. Valorile experimentale ale durității sistemelor bloc-copolimeri/ulei au fost bine modelate de ecuația de mai sus pentru valori ale exponentului a de —0,6. Explicația dată [14] pentru tranziția observată se bazează tot pe o modificare morfologică indusă de descreșterea fracției de volum a fazei vitroase, de la o fază mai mult sau mai puțin continuă la domenii izolate dispersate în matricea elastomeră; se presupune că tranziția este asistată de prezența uleiului într-o concentrație critică.

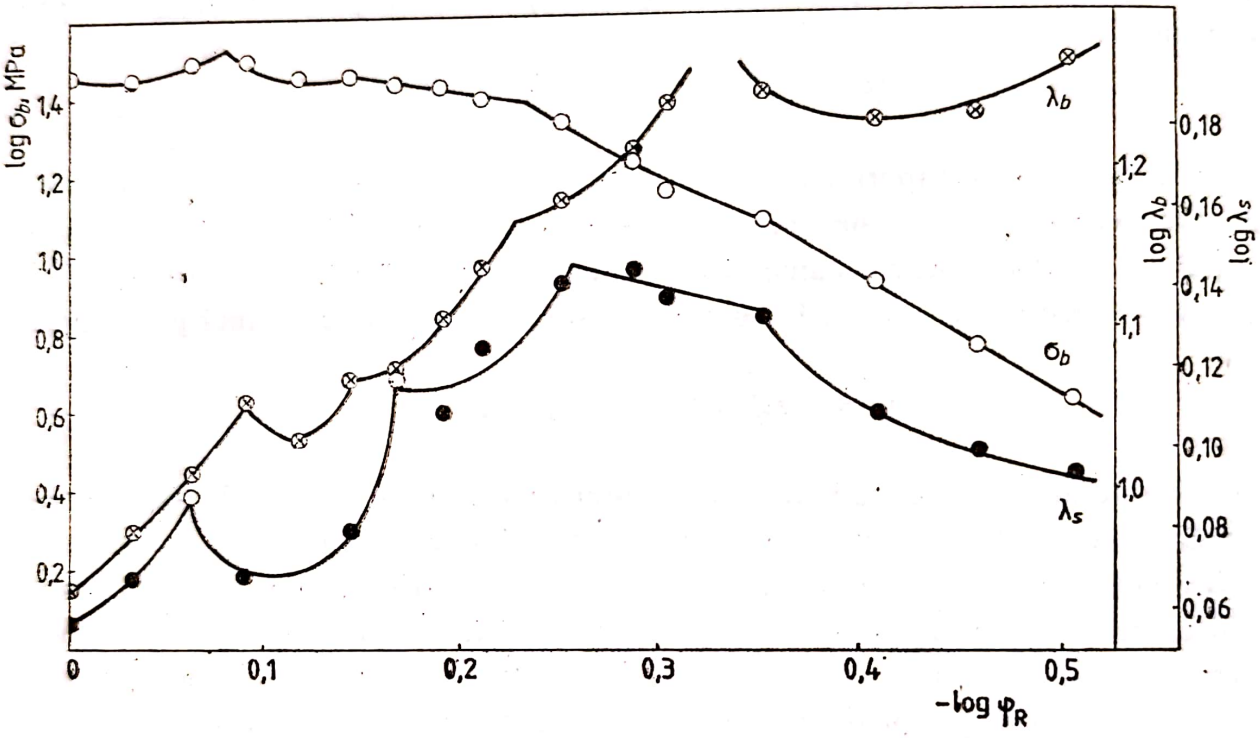


Fig. 7. — Variația rezistenței la tracțiune (σ_b), alungirii la rupere (λ_b) și alungirii remanente (λ_s) cu fracția de volum a polibutadienei în matricea elastică diluată cu ulei, pentru sistemul L-1/ulei I.

Proprietățile la rupere ale cauciucurilor termoplastice, respectiv rezistența la tracțiune, alungirea la rupere etc., variază cu gradul de diluare în modul așteptat. Aceasta se exemplifică prin datele prezentate în figura 7 pentru sistemul L-1/ulei I. Rezistența la tracțiune prezintă o tendință generală de scădere cu gradul de diluare, alungirea la rupere crește, iar alungirea remanentă trece printr-un maxim. Mica, dar foarte reproductibila creștere a rezistenței la tracțiune, înregistrată la grade de diluare reduse, este similară celei constatate de alți cercetători pentru EPDM și alți elastomeri extinși cu ulei [15] și poate fi atribuită unei creșteri a gradului de orientare la deformare a catenelor elastomere, favorizată prin scăderea viscozității interne a matricei în urma diluării. Creșterea rezistenței la tracțiune în prezența unor mici cantități de ulei este de asemenea în concordanță cu părerile unanim acceptate

Scanned with OKEN Scanner

privind mecanismul ruperii bloc-copolimerilor [16] conform căruia domeniile vitroase acționează drept centri de absorbție a energiei care întîrzie propagarea fisurilor ce își au originea în matricea elastică. Prin reducerea viscozității matricei se realizează o distribuție mai uniformă a efortului la interfața matrice — domeniu care împiedică astfel apariția unor concentrări locale ale eforturilor și deci întîrzie distrugerea domeniilor. O dovadă indirectă este adusă de datele prezentate în figura 8, în care abaterea standard a măsurătorilor de rezistență la tracțiune este reprezentată în funcție de fracția de volum a elastomerului în matricea diluată, pentru bloc-copolimerii liniari și stelați Scăderea abaterii standard este interpretată ca o indicație că, pe măsură ce efortul este repartizat mai uniform, concentrația de puncte slabe, respectiv de domenii care au pe interfață puncte cu densitate foarte ridicată a efortului, scade.

Făcînd o analogie între efectele cunoscute ale temperaturii asupra proprietăților la rupere ale bloc-copolimerilor [16] și efectele produse prin diluarea matricei, se poate trasa o înfășurătoare de rupere [17] reprezentînd datele de rezistență reală la tracțiune (rezistența calculată ca raport între forță și aria secțiunii în momentul ruperii) în funcție de alungirea relativă la rupere, pentru diferite concentrații de ulei și la diferite viteze de tracțiune. Un exemplu de astfel de diagramă este dat în figura 9 pentru sistemul L-1/ulei I. Conținutul de ulei crește de-a lungul curbei în sens orar. Deși dispersia datelor experimentale este relativ importantă, principalele caracteristici ale curbelor prezentate mai sus (fig. 7) sînt ușor de identificat. Înfășurătoarea de rupere prezintă un front relativ plat spre alungiri la rupere ridicate; cu alte cuvinte, începînd de la o anumită concentrație a uleiului alungirea la rupere rămîne mai mult sau mai puțin constantă, dar este însoțită de o scădere a rezistenței reale la tracțiune. Această comportare este în concordanță cu faptul că densitatea rețelei elastice nu se modifică prin diluare.

Prin schimbarea compoziției uleiului de extindere se modifică și forma înfășurătoarei de rupere. Aceasta rezultă clar din figura 10 în care se dau înfășurătoarele de rupere pentru polimerul L-1 diluat cu uleiuri conținînd proporții mai ridicate de hidrocarburi aromatice. Pentru uleiul II, care conține o proporție dublă de hidrocarburi aromatice față de uleiul I, înfășurătoarea prezintă un maxim spre alungiri la rupere mari, iar înfășurătoarea pentru sistemul diluat cu uleiul înalt aromatic (uleiul III) este în totalitate conținută în interiorul înfășurătoarei rezultate pentru sistemul L-1/ulei II. Modificările menționate ilustrează efectele produse prin plastifierea domeniilor polistirenice. Diagrame de felul celor prezentate în figurile 9 și 10 sînt utile atît pentru producătorii cît și pentru beneficiarii de cauciucuri termoplastice, permițînd alegerea concentrației optime de ulei de un tip dat, pentru obținerea rezistenței la tracțiune maxime sau a unei alungiri la rupere maxime.

Scanned with OKEN Scanner

privind mecanismul ruperii bloc-copolimerilor [16] conform căruia domeniile vitroase acționează drept centri de absorbție a energiei care întîrzie propagarea fisurilor ce își au originea în matricea elastică. Prin reducerea viscozității matricei se realizează o distribuție mai uniformă a efortului la interfața matrice — domeniu care împiedică astfel apariția unor concentrări locale ale eforturilor și deci întîrzie distrugerea domeniilor. O dovadă indirectă este adusă de datele prezentate în figura 8, în care abaterea standard a măsurătorilor de rezistență la tracțiune este reprezentată în funcție de fracția de volum a elastomerului în matricea diluată, pentru bloc-copolimerii liniari și stelați Scăderea abaterii standard este interpretată ca o indicație că, pe măsură ce efortul este repartizat mai uniform, concentrația de puncte slabe, respectiv de domenii care au pe interfață puncte cu densitate foarte ridicată a efortului, scade.

Făcînd o analogie între efectele cunoscute ale temperaturii asupra proprietăților la rupere ale bloc-copolimerilor [16] și efectele produse prin diluarea matricei, se poate trasa o înfășurătoare de rupere [17] reprezentînd datele de rezistență reală la tracțiune (rezistența calculată ca raport între forță și aria secțiunii în momentul ruperii) în funcție de alungirea relativă la rupere, pentru diferite concentrații de ulei și la diferite viteze de tracțiune. Un exemplu de astfel de diagramă este dat în figura 9 pentru sistemul L-1/ulei I. Conținutul de ulei crește de-a lungul curbei în sens orar. Deși dispersia datelor experimentale este relativ importantă, principalele caracteristici ale curbelor prezentate mai sus (fig. 7) sînt ușor de identificat. Înfășurătoarea de rupere prezintă un front relativ plat spre alungiri la rupere ridicate; cu alte cuvinte, începînd de la o anumită concentrație a uleiului alungirea la rupere rămîne mai mult sau mai puțin constantă, dar este însoțită de o scădere a rezistenței reale la tracțiune. Această comportare este în concordanță cu faptul că densitatea rețelei elastice nu se modifică prin diluare.

Prin schimbarea compoziției uleiului de extindere se modifică și forma înfășurătoarei de rupere. Aceasta rezultă clar din figura 10 în care se dau înfășurătoarele de rupere pentru polimerul L-1 diluat cu uleiuri conținînd proporții mai ridicate de hidrocarburi aromatice. Pentru uleiul II, care conține o proporție dublă de hidrocarburi aromatice față de uleiul I, înfășurătoarea prezintă un maxim spre alungiri la rupere mari, iar înfășurătoarea pentru sistemul diluat cu uleiul înalt aromatic (uleiul III) este în totalitate conținută în interiorul înfășurătoarei rezultate pentru sistemul L-1/ulei II. Modificările menționate ilustrează efectele produse prin plastifierea domeniilor polistirenice. Diagrame de felul celor prezentate în figurile 9 și 10 sînt utile atît pentru producătorii cît și pentru beneficiarii de cauciucuri termoplastice, permițînd alegerea concentrației optime de ulei de un tip dat, pentru obținerea rezistenței la tracțiune maxime sau a unei alungiri la rupere maxime.

Scanned with OKEN Scanner

Diagrama prezentată în figura 7 a relevat o serie de neregularități ale variației proprietăților la rupere ale sistemului L-1/ulei I, în funcție de concentrația de ulei. De-a lungul fiecărei curbe se pot pune în evidență patru discontinuități principale. Acest fenomen se reproduce cu mici variații pentru toți polimerii studiați, după cum se vede din figura 11 în care a fost reprezentată variația rezistenței reale la tracțiune

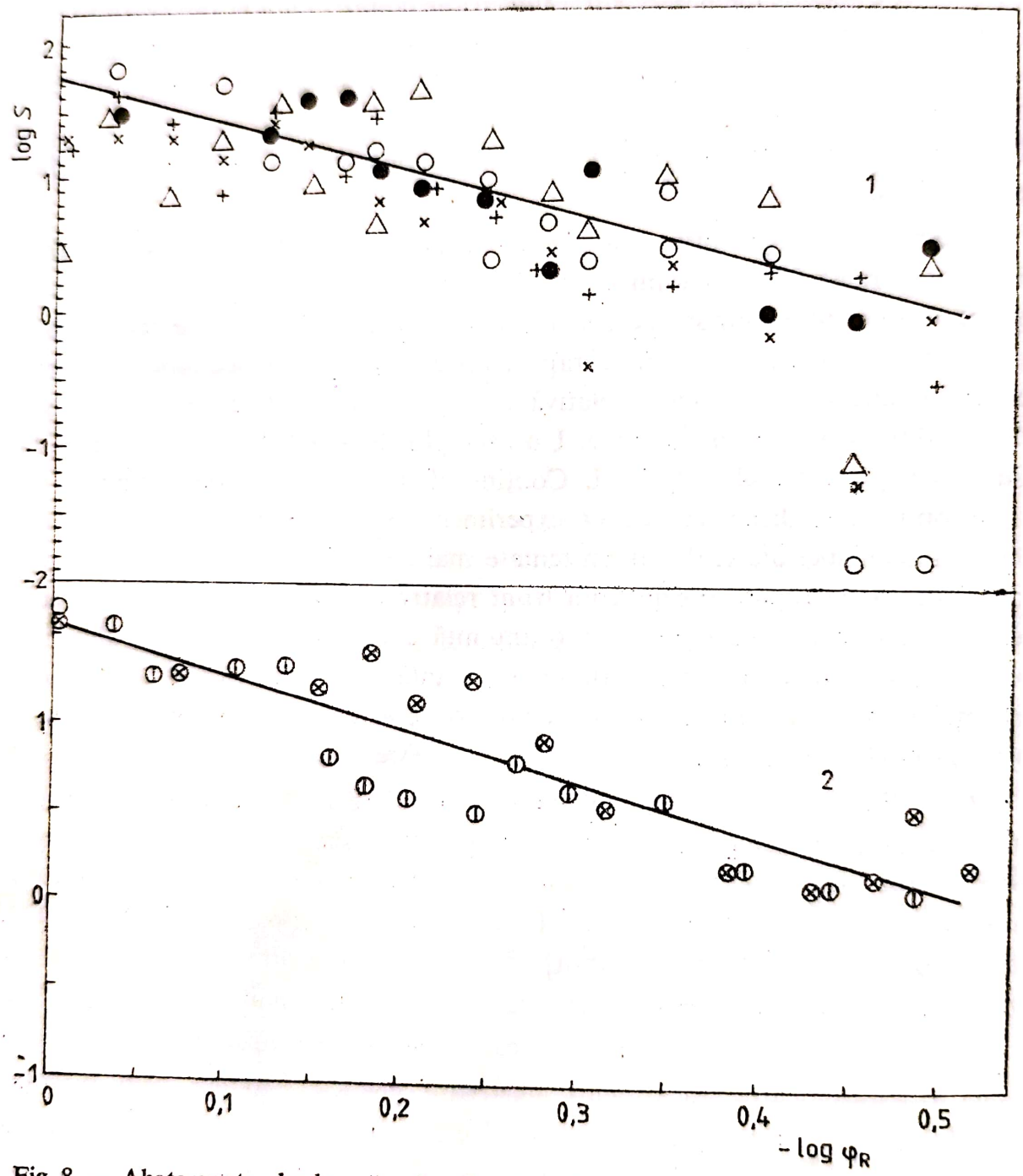


Fig. 8. — Abaterea standard a măsurătorilor de rezistență la tracțiune în funcție de fracția de volum a cauciucului în matricea diluată. *1*. L-1/ulei I; *2*. S-1/ulei I și S-2/ulei I. Viteză de tracțiune, în $m \cdot min^{-1}$: ×0,1; • 0,3; ○ 0,5; +0,7; △ 1; ⊗ S-1 ⊕ S-2 la 0,5 $m \cdot min^{-1}$.

Scanned with OKEN Scanner

pentru bloc-copolimeri liniari și stelați de diferite compoziții chimice, în funcție de gradul de diluare. Comportarea observată este interpretată ca o indicație a existenței unor modificări structurale care au loc în material și care influențează pro-

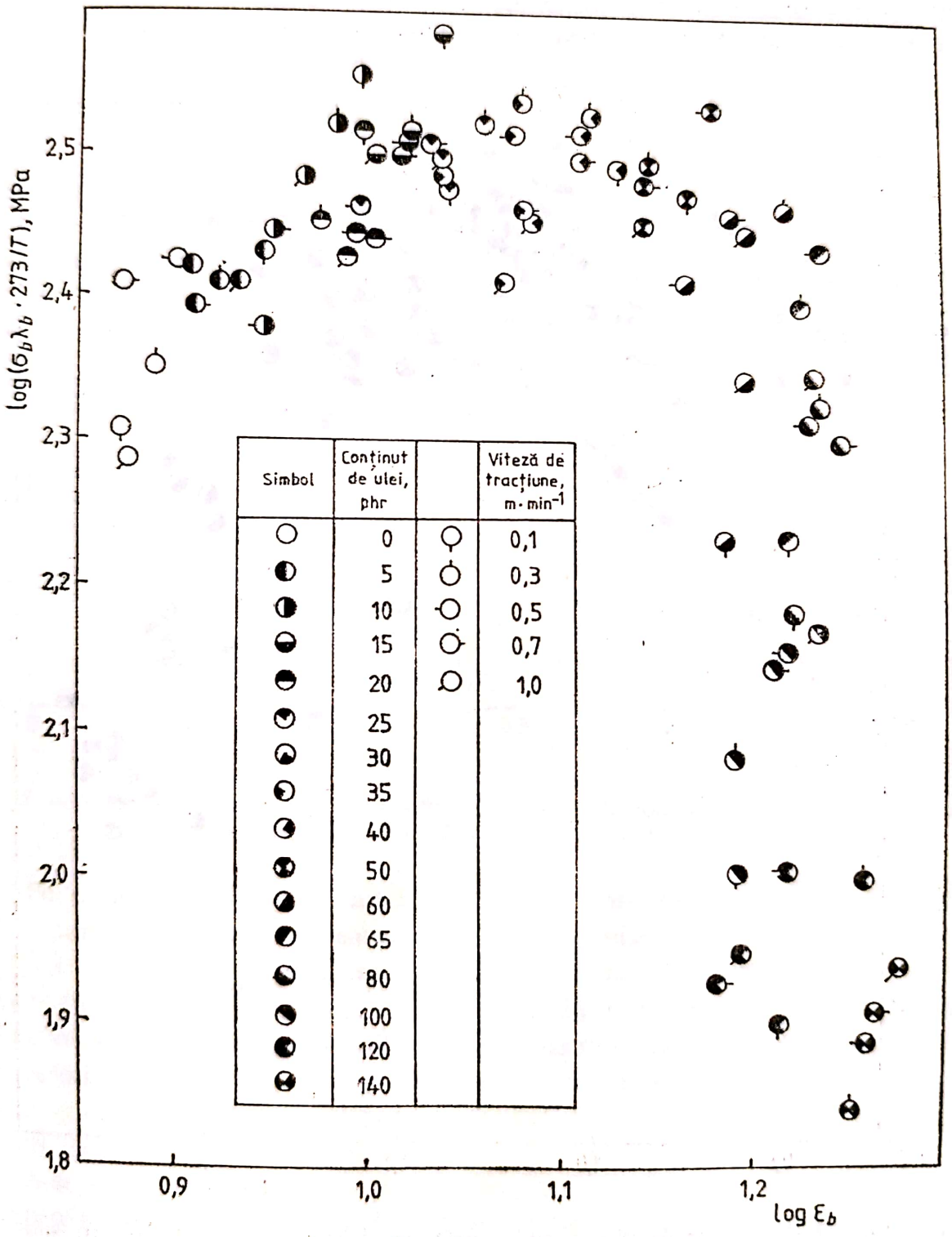


Fig. 9. — Înfășurătoarea de rupere pentru sistemul L-1/ulei I.

Scanned with OKEN Scanner

prietățile lor fizice și mecanice. Pozițiile punctelor de tranziție, respectiv gradele de diluare la care aceste tranziții au loc, diferă în funcție de compoziția polimerului de bază: o tranziție dată apare la concentrații mai ridicate de ulei pentru polimeri inițial mai bogați în polistiren. Aceasta constituie o nouă indicație că tranzițiile sînt determinate nu numai de fracția de volum a fazei rigide (plastomere) ci și de

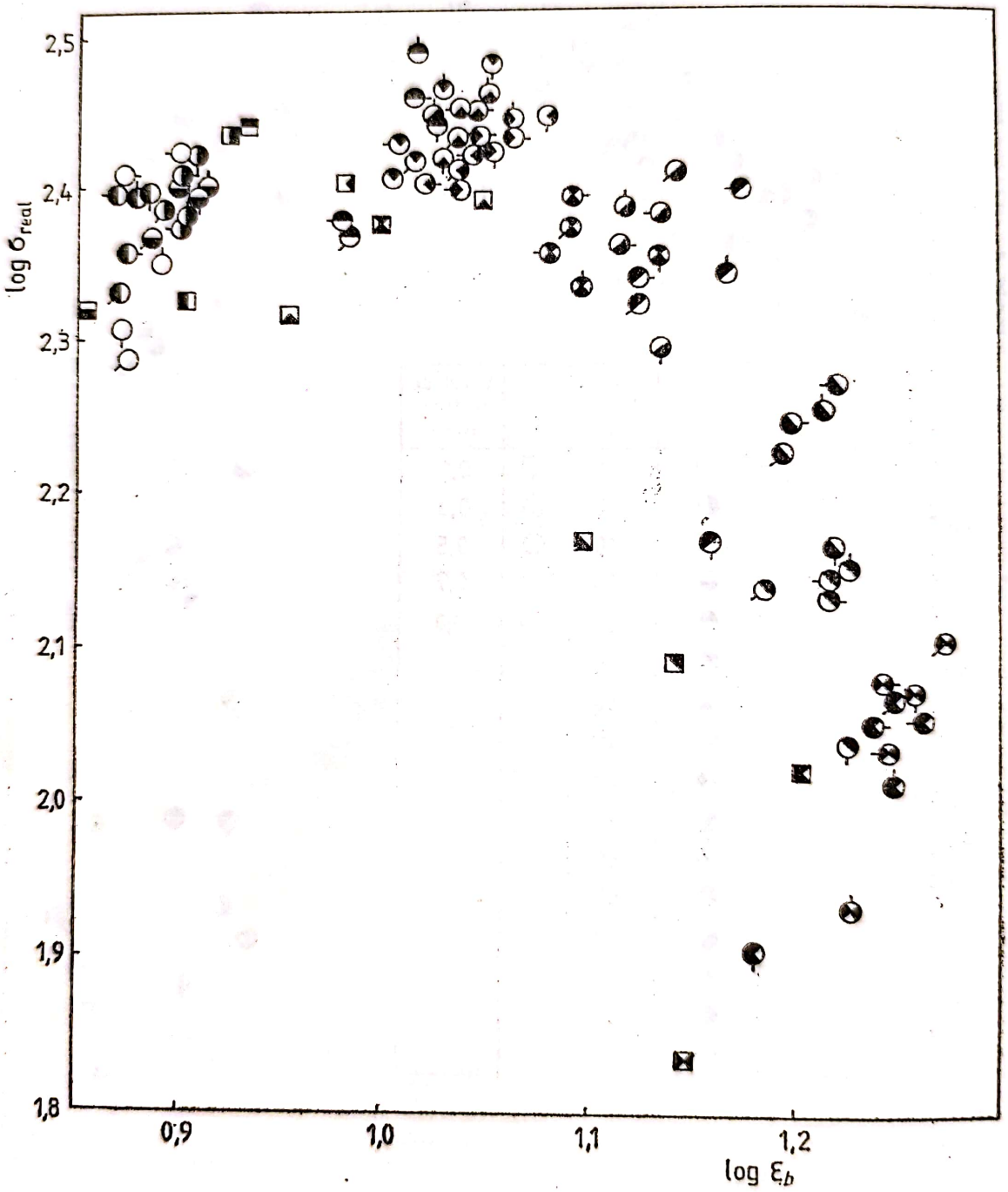


Fig. 10. — Înfășurătorile de rupere pentru sistemele L-1/ulei II și L-1/ulei III. Simbolurile au semnificația din figura 9. ○—ulei II; □—ulei III.

Scanned with OKEN Scanner

concentraţia uleiului în matrice. În acest caz, factorul determinant ar trebui să fie raportul dintre fracţiile de volum ale uleiului şi polistirenului în polimerul diluat. Corectitudinea acestei supoziţii este confirmată de diagramele prezentate în figura 12 în care este redată variaţia rezistenţei reale la tracţiune în funcţie de raportul ulei/polistiren. Se constată că în acest sistem de coordonate tranziţiile, marcate prin săgeţi, au loc la valori aproximativ egale ale raportului φ_O/φ_S.

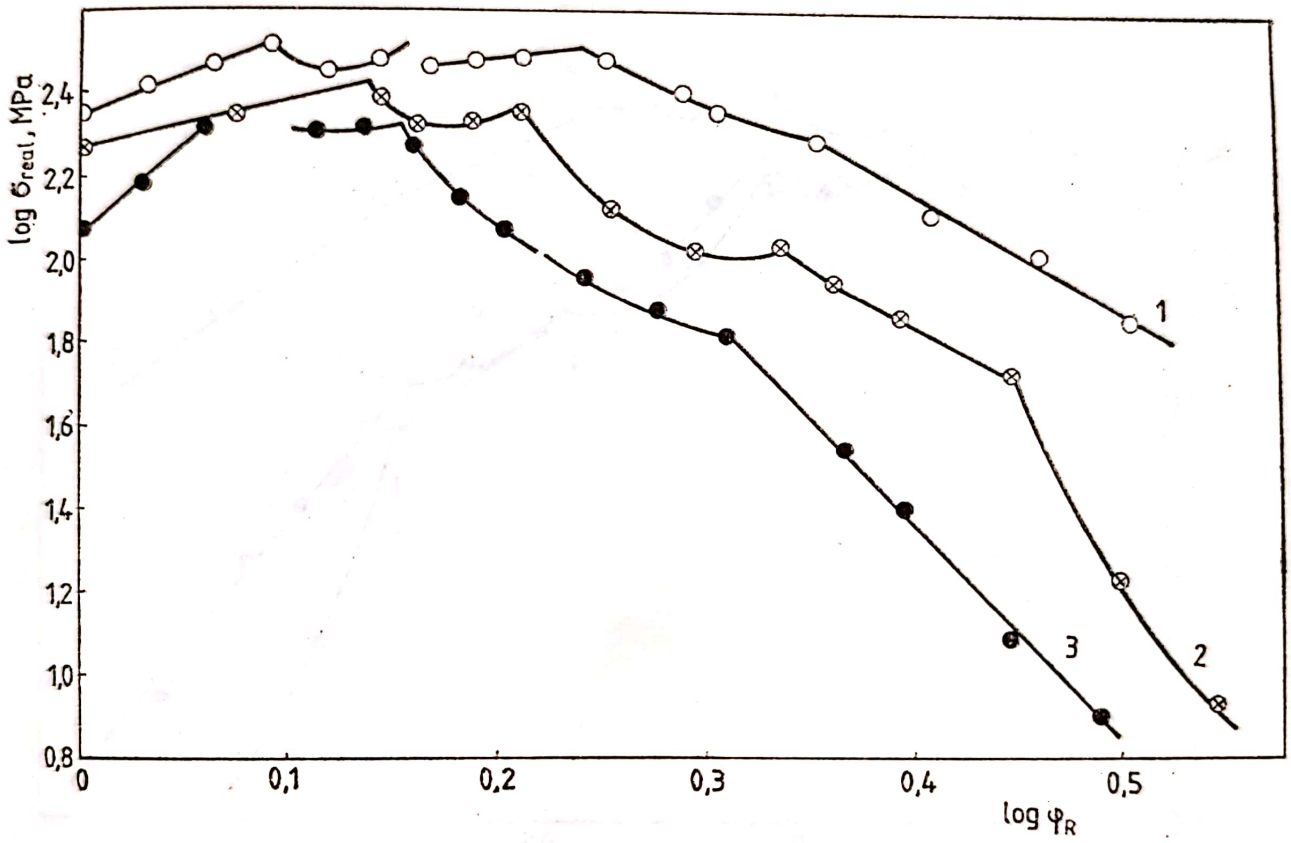


Fig. 11. — Variaţia rezistenţei reale la tracţiune cu fracţia de volum a cauciucului în matricea diluată. *1*. L-1/ulei I; *2*. S-1/ulei I; *3*. S-2/ulei I.

Pe măsura creşterii conţinutului de hidrocarburi aromatice din ulei, prima dintre tranziţiile observate (pentru uleiul II) sau chiar şi cea de a doua (pentru uleiul III) tind să se estompeze, iar la concentraţii ridicate de ulei apar efecte suplimentare (fig. 13). A treia tranziţie este identificabilă în toate cazurile. Este de menţionat, totuşi, că rapoartele ulei/polistiren calculate din compoziţia sistemelor diluate sînt corecte doar pentru sistemele conţinînd ulei I, mai puţin pentru cele conţinînd ulei II şi cu siguranţă incorecte pentru uleiul III întrucît hidrocarburile aromatice din ulei gonflează domeniile polistirenice.

S-ar putea argumenta că variaţii de felul celor constatate pentru proprietăţile de rupere ar fi trebuit să fie identificate şi din studiul modulului de tracţiune la alungiri ridicate. La discuţia acestei proprietăţi a fost menţionată o singură tranziţie,

și anume aceea care apare la valori ale $\log(1 + \varphi_O/\varphi_S) \approx 0{,}4$. În realitate, această afirmație este valabilă numai pentru vitezele de alungire relativ ridicate la care au fost obținute toate datele prezentate în lucrarea de față. La viteze de alungire mai scăzute ($0{,}1\ m \cdot min^{-1}$) se pot identifica tranziții secundare semnificativ mai mari decît erorile experimentale (fig. 3, ref. [2] v. p. 305). Dimpotrivă, la viteze de tracțiune ridicate ($1\ m \cdot min^{-1}$), chiar și tranziția principală devine mai puțin evidentă. Această influență a vitezei de tracțiune se datorește efectelor viscoelastice.

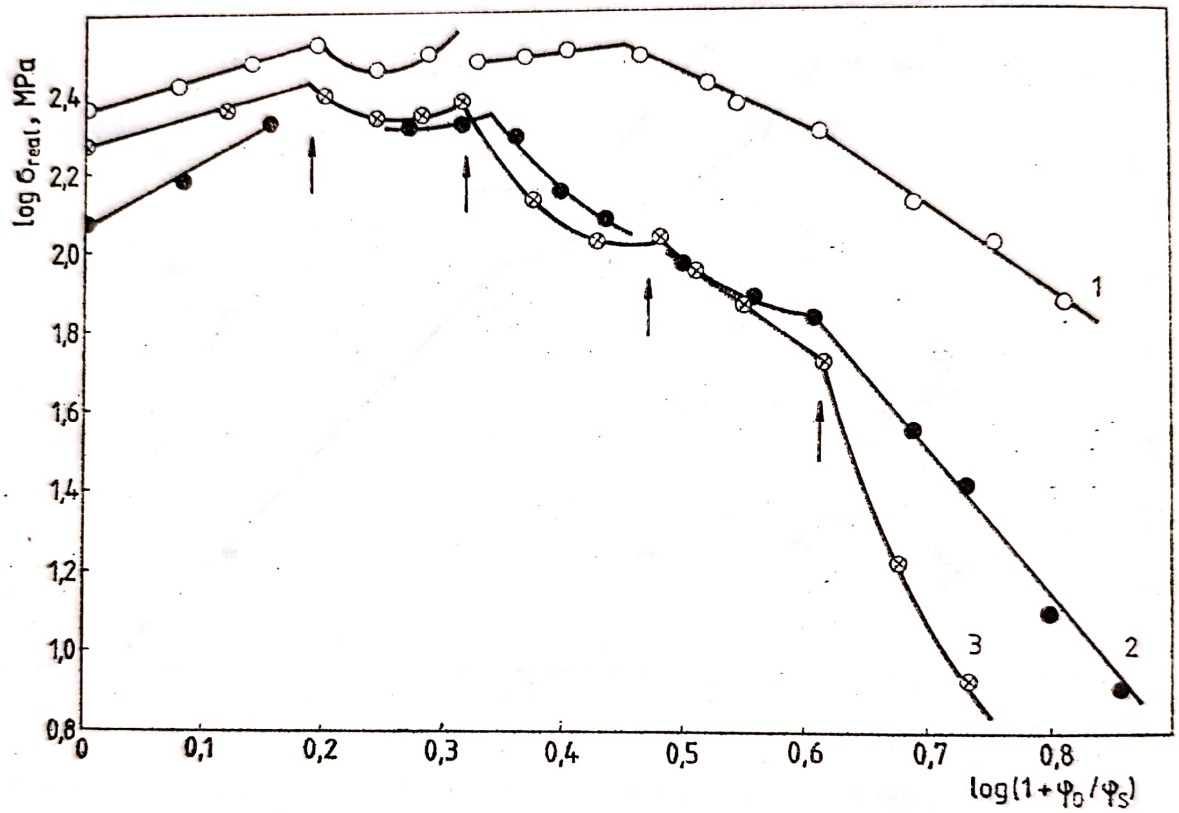


Fig. 12. — Variația rezistenței reale la tracțiune cu raportul dintre fracția de volum a uleiului și fracția de volum a polistirenului pentru bloc-copolimeri diluați cu ulei I. *1*. L-1; *2*. S-1; *3*. S-2.

Informațiile discutate în paragrafele precedente s-au bazat pe determinări efectuate la deformări mari. Informații suplimentare se pot obține prin determinări la deformări mici, respectiv prin măsurarea modulului de elasticitate la începutul deformării. După cum s-a mai arătat, la început comportarea materialului este determinată de faza vitroasă continuă sau de agregatele mari de domenii polistirenice formate atunci cînd bloc-copolimerul este depus dintr-un solvent comun pentru ambele blocuri. Modulul inițial de elasticitate este deci o măsură adecvată a coerenței și continuității pe distanțe mari a fazei vitroase. După cum se vede din figura 14, deși modulul lui Young scade cu creșterea gradului de diluare, așa

Scanned with OKEN Scanner

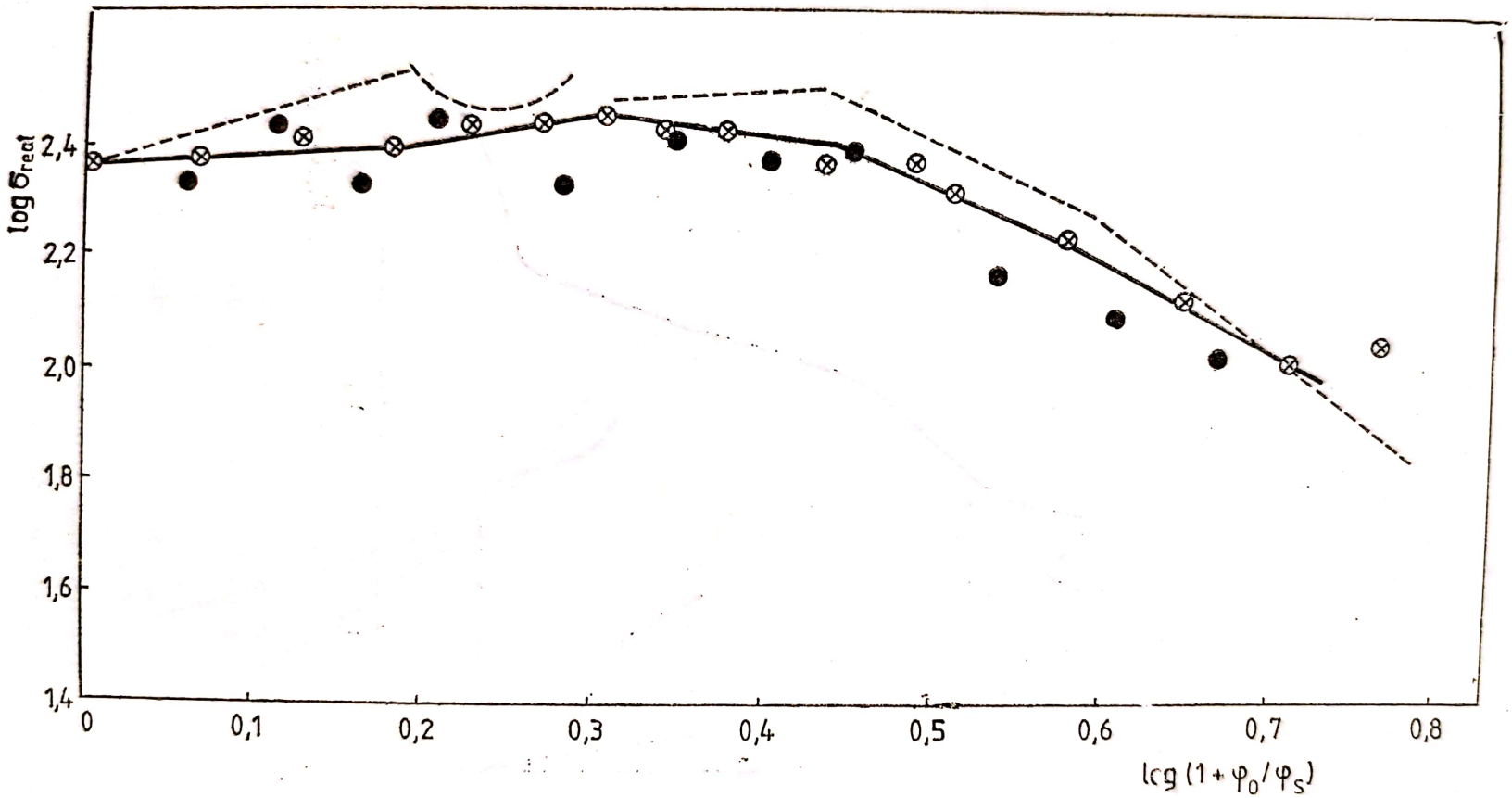


Fig. 13. — Efectul compoziţiei uleiului asupra rezistenţei reale la tracţiune a tribloc-copolimerului L-1.
– – – ulei I; ⊗ ulei II; ● ulei III.

Scanned with OKEN Scanner

cum era de așteptat, apar unele maxime surprinzătoare la rapoartele ulei/polistiren caracteristice tranzițiilor găsite anterior. O imagine foarte asemănătoare rezultă din diagramele date în figura 15 pentru polimerii stelați, deși maximele sînt mai puțin evidente pentru polimerul mai sărac în polistiren.

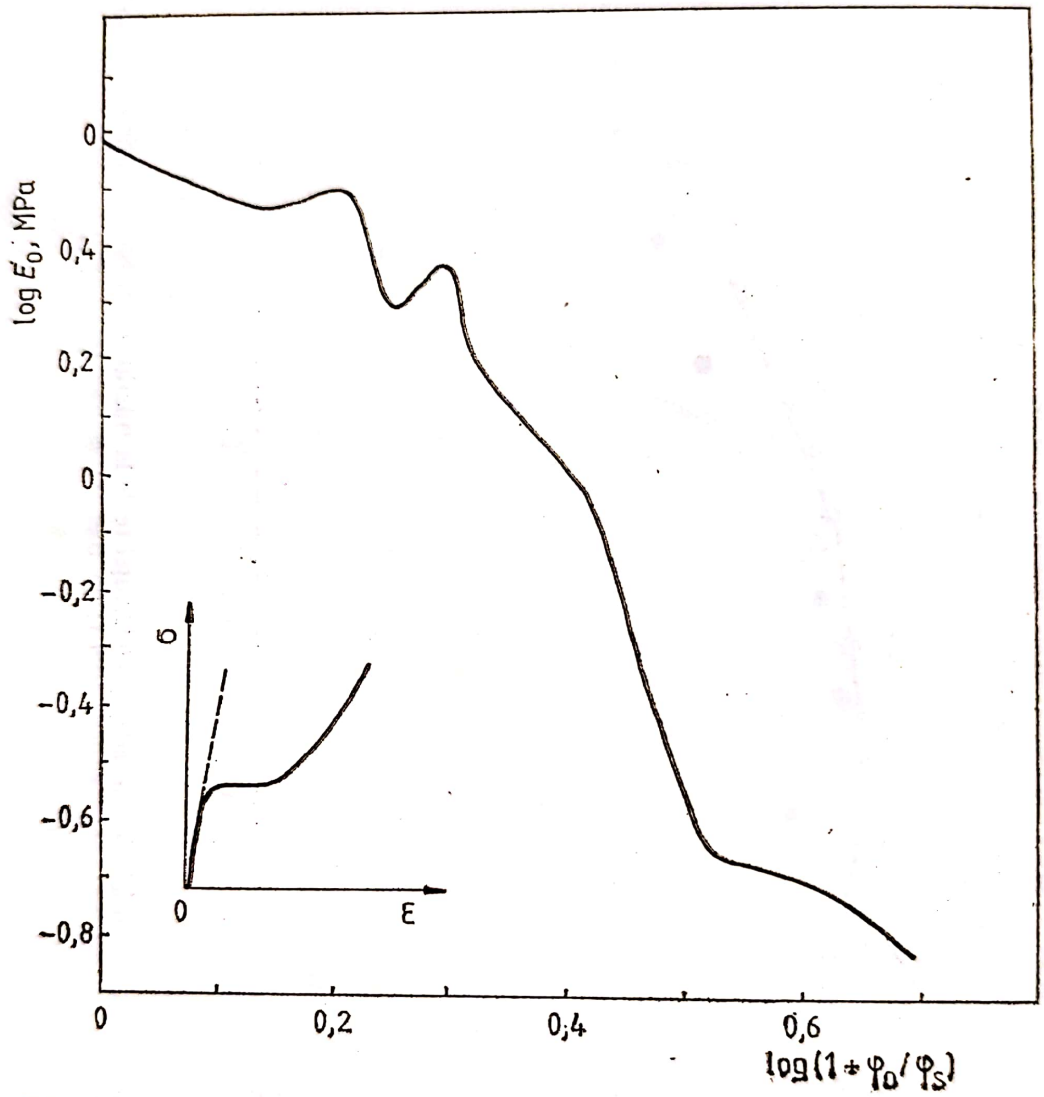


Fig. 14. — Variația modulului lui Young la $\varepsilon = 0$ pentru filme de polimer L-1 depuse din toluen, cu raportul ulei/polistiren.

La temperatură constantă, viscozitatea în topitură a bloc-copolimerilor scade cu creșterea gradului de diluare [18, 19]. La mase moleculare egale, tribloc-copolimerii liniari au viscozități în topitură mai ridicate decît bloc-copolimerii stelați [18]. Reprezentarea variației viscozității în topitură a unor bloc-copolimeri liniari și stelați extinși cu ulei I în funcție de raportul ulei/polistiren (fig. 16) atestă existența a două tranziții importante, fapt care arată că materialele își păstrează struc-

tura lor compozită (bifazică) chiar şi în topitură la temperaturi relativ ridicate (170°C [20]. De asemenea, rezultă că mecanismele care declanşază tranziţiile şi natura tranziţiilor rămîn aceleaşi şi în condiţiile care există în capilara reometrului [19]. Prin răcirea bruscă a extrudatelor după ieşirea din capilară se conservă morfologia materialelor în starea existentă în topitură. Măsurătorile modulului de elasticitate efectuate pe cilindrii rezultaţi din determinările de viscozitate în topitură la diferite

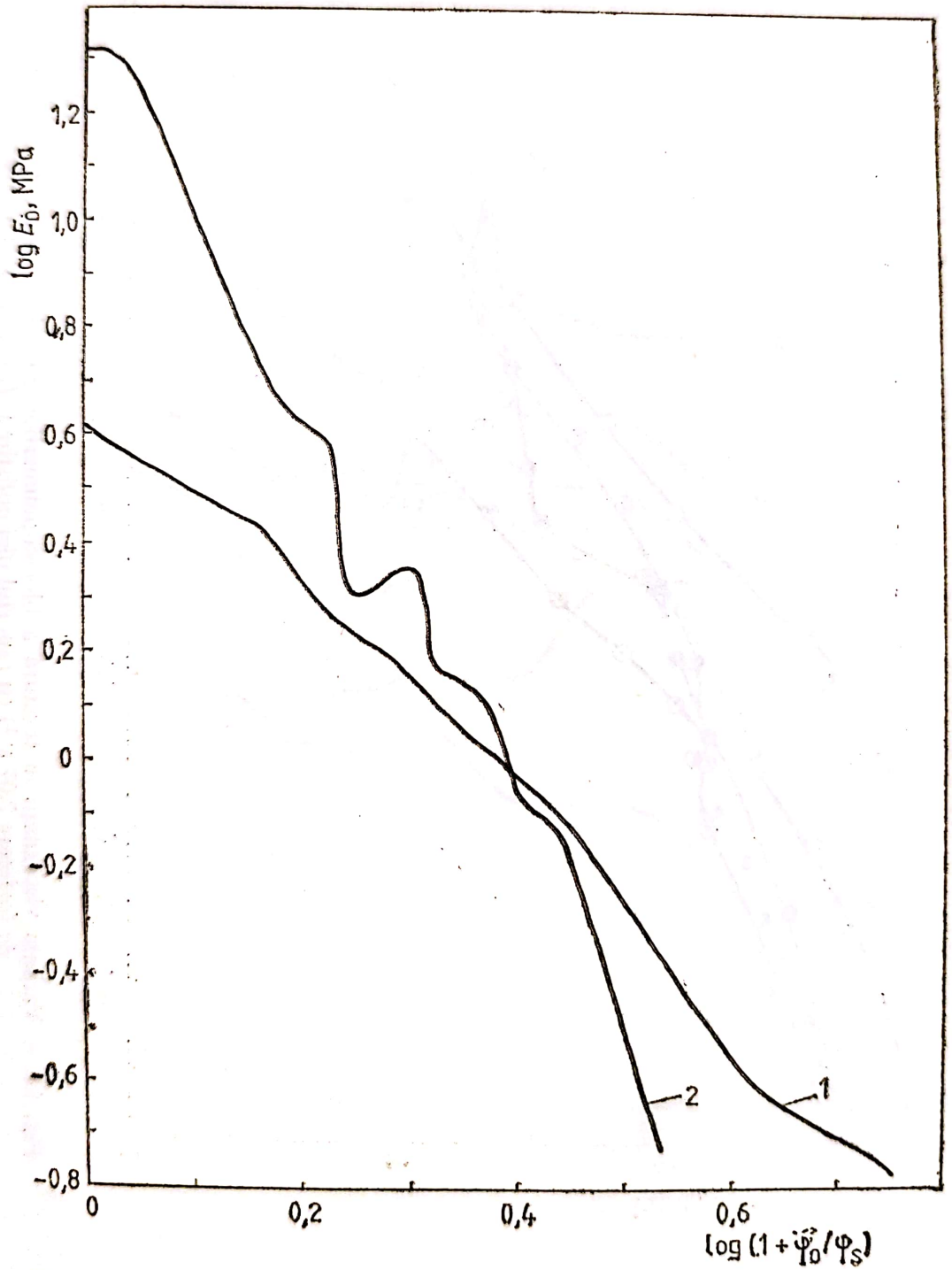


Fig. 15. — Variaţia modulului lui Young la $\varepsilon = 0$ pentru filme de bloc-copolimeri stelaţi depuse din toluen, cu raportul ulei/polistiren, *1*. S-2; *2*. S-3.

Scanned with OKEN Scanner

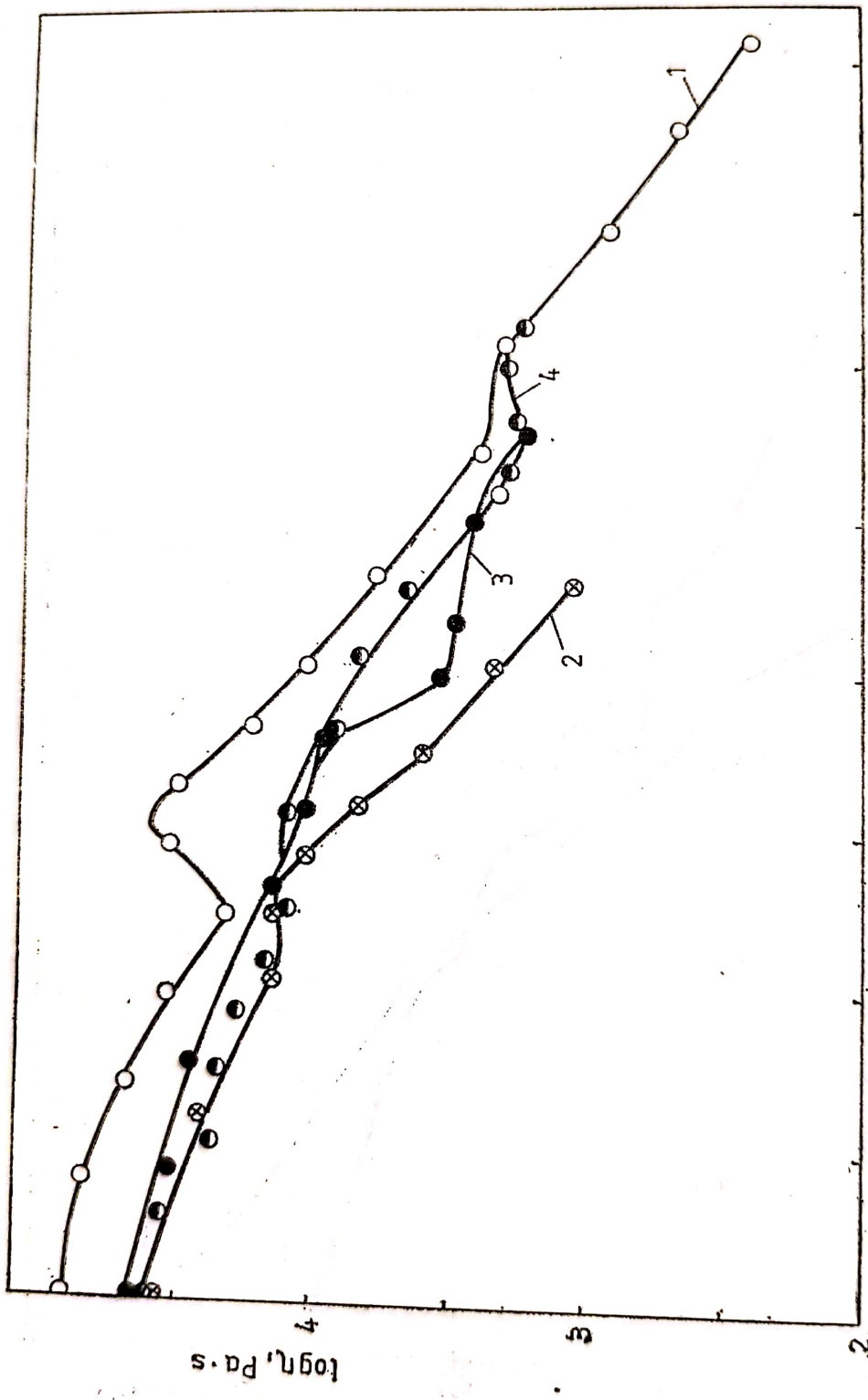


Fig. 16. — Variația viscozității în topitură a bloc-copolimerilor diluați cu ulei I (temperatura 170°C, viteza de forfecare 2,07 s^{-1}) cu raportul ulei/polistiren, *1*. L-1; *2*. S-1; *3*. S-2; *4*. S-3.

Scanned with OKEN Scanner

viteze de forfecare (fig. 17) indică o variație complicată a acestuia cu raportul φ_O/φ_S. Pe măsură ce crește viteza de forfecare, tranzițiile care apar la valori ridicate

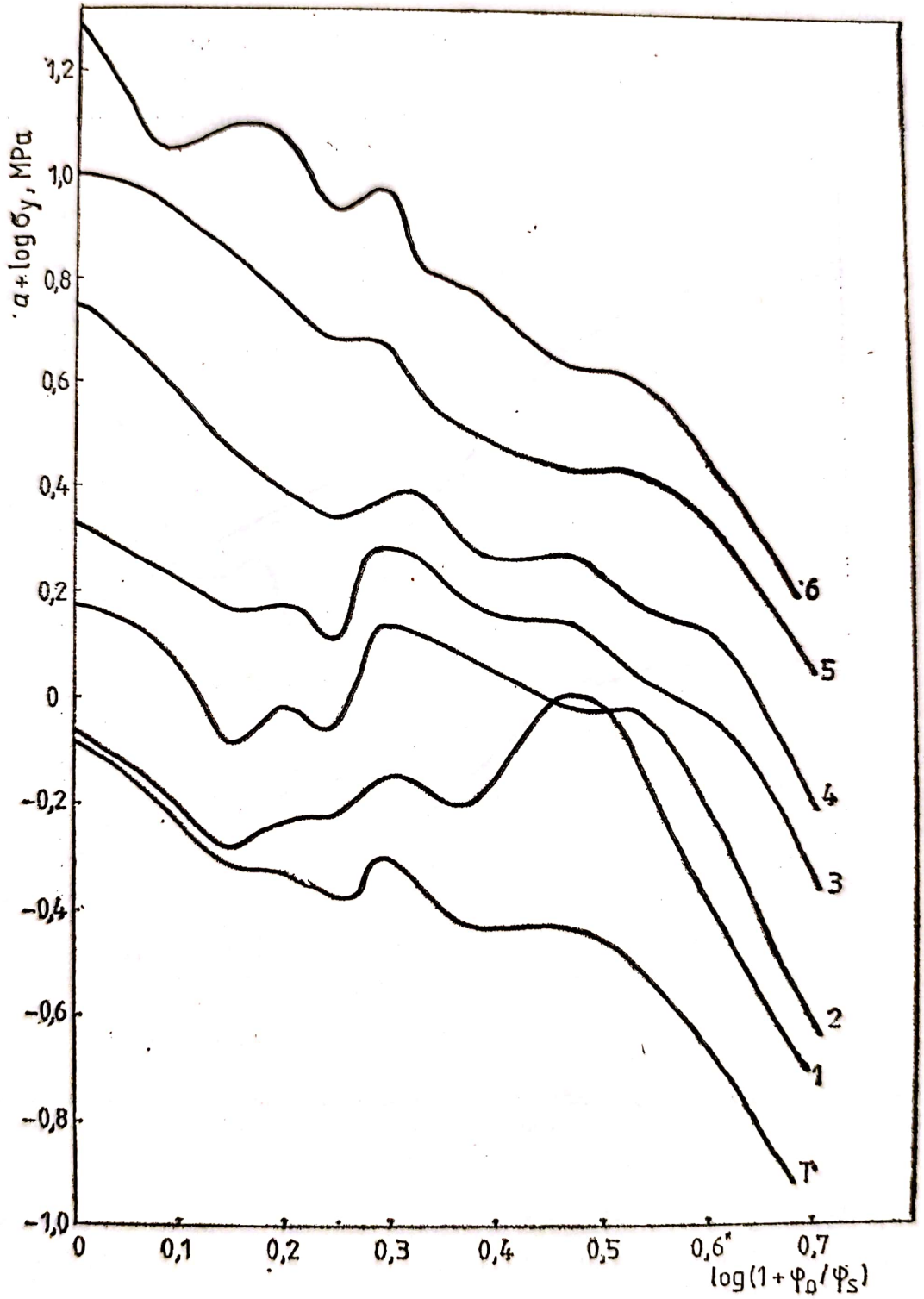


Fig. 17. — Variația efortului unitar de fluaj pentru cilindrii extruși de polimer L-1 diluat cu ulei I, în funcție de viteza de forfecare și raportul ulei/polistiren.
1. $\dot{\gamma} = 2{,}07\ s^{-1}$, a = 0; *2.* $\dot{\gamma} = 6{,}90\ s^{-1}$, a = 0,2; *3.* $\dot{\gamma} = 20{,}71\ s^{-1}$, a = 0,4; *4.* $\dot{\gamma} = 69{,}04\ s^{-1}$, a = 0,6; *5.* $\dot{\gamma} = 207{,}13\ s^{-1}$, a = 0,8; *6.* $\dot{\gamma} = 690{,}43$, a = 1,0. T (medie) a = −0,2.

Scanned with OKEN Scanner

ale acestui raport se atenuează şi în schimb devin mai evidente tranzițiile de la rapoarte φ_O/φ_S mici. Se constată că tranzițiile sînt însoțite de o creștere a coeziunii materialului.

Variația altor proprietăți fizice cu gradul de diluare sprijină de asemenea ideea că în sistemele bloc-copolimere diluate au loc tranziții. Astfel, refractivitatea molară prezintă o variație neliniară cu gradul de diluare a bloc-copolimerilor butadien-sti-

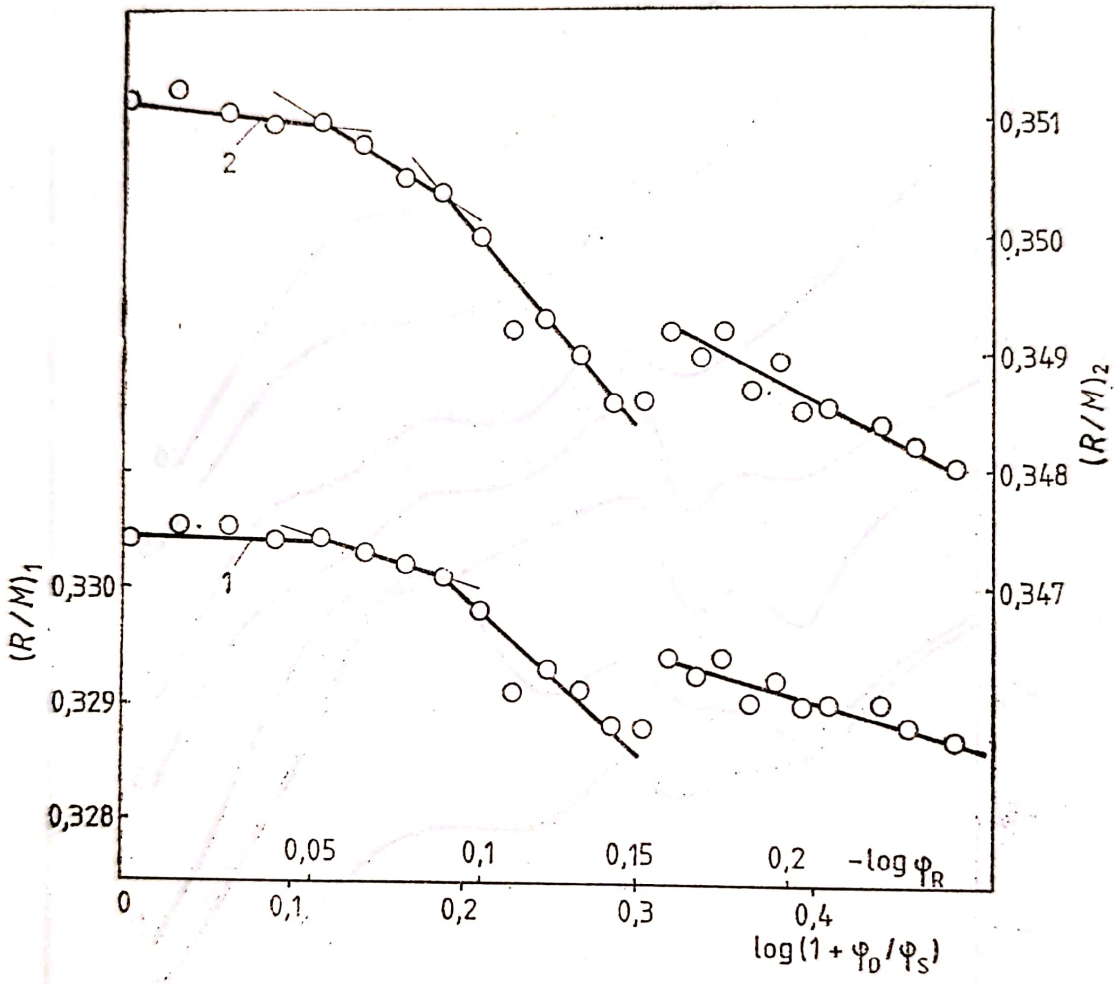


Fig. 18. — Variația refractivității molare pentru sistemul L-1/ulei I cu raportul ulei/polistiren, la 30°C. *1* — După ecuația lui Lorentz-Lorenz; *2* — după ecuația lui Looyenga.

renici [21]. Reprezentînd valorile refractivității molare calculate din datele de densitate şi indice de refracție cu ajutorul relațiilor lui Lorentz-Lorenz [22] sau Looyenga [23] în funcție de raportul ulei/polistiren, se constată existența unor discontinuități caracteristice la anumite valori critice ale raportului menționat (fig. 18).

Bloc-copolimerii butadien-stirenici, în special cei cu structură liniară, prezintă o distribuție biexponențială a timpilor de relaxare spin-rețea. În figura 19 se

prezintă dependența timpului lung de relaxare de valoarea raportului ulei/polistiren. La anumite valori critice ale acestui parametru se observă apariția unei rigidizări, mai vizibile pentru bloc-copolimerul liniar (care este, în același timp, mai bogat în stiren).

Gradul de orientare, determinat prin difracție de raze X pe filme etirate la o alungire relativă de 200% indică creșterea orientării catenelor la anumite rapoarte

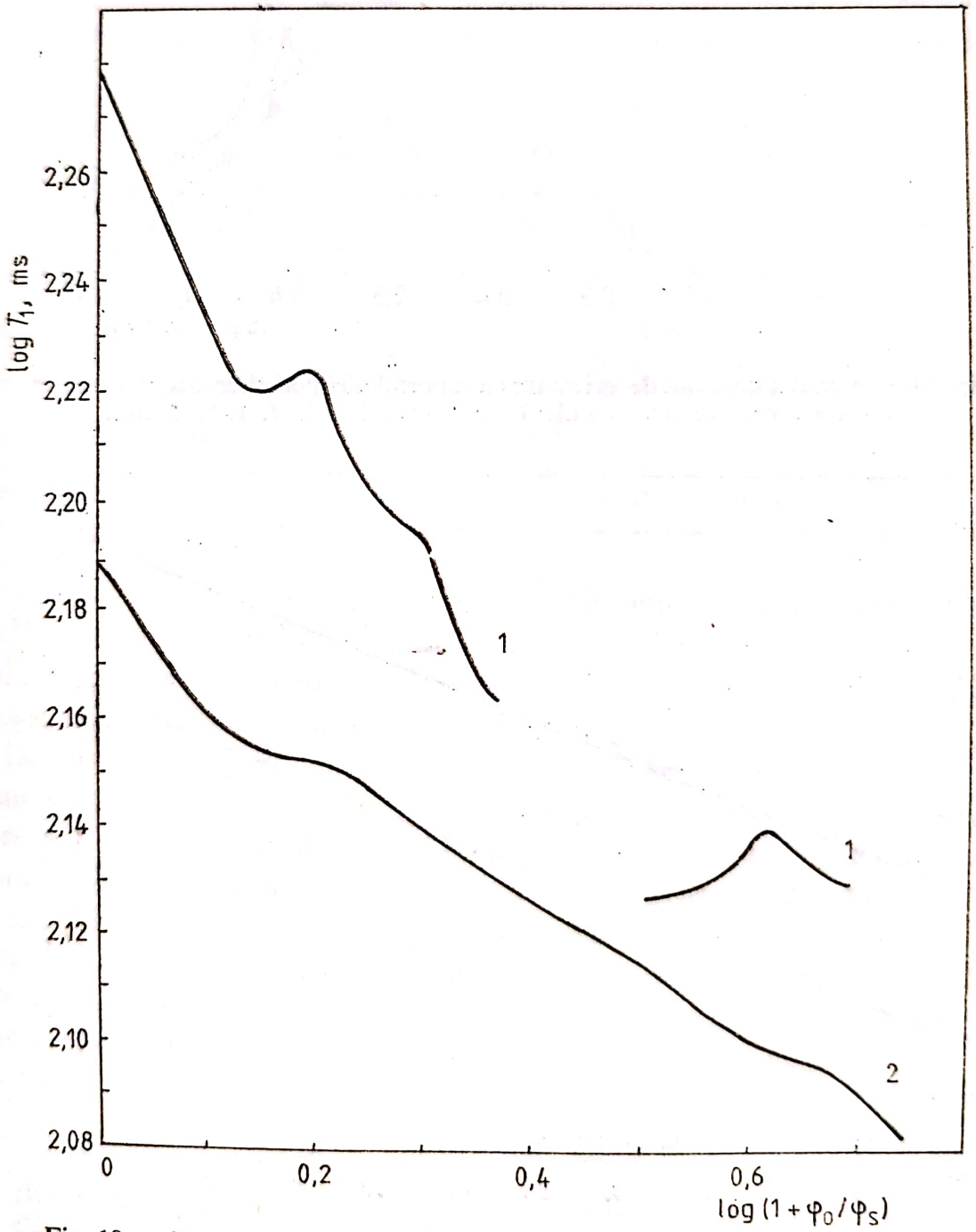


Fig. 19. — Dependența timpului de relaxare (RMN) de raportul ulei/polistiren, pentru bloc-copolimeri diluați cu ulei I. *1*. L-1; *2*. S-2.

Scanned with OKEN Scanner

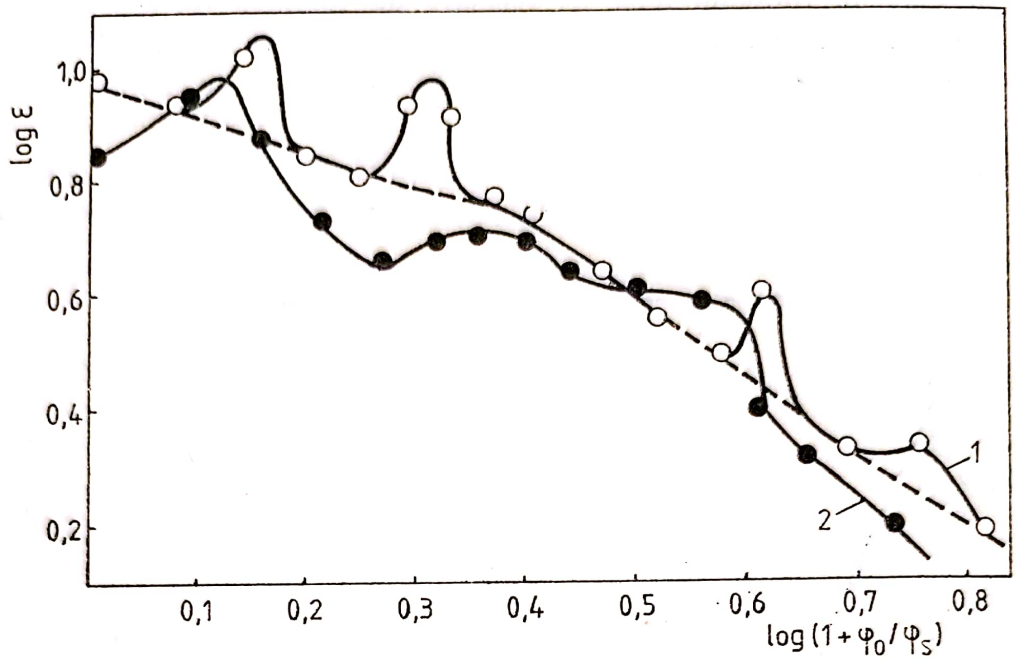


Fig. 20. — Variația gradului de orientare cu raportul ulei/polistiren pentru filme de bloc-copolimeri diluate cu ulei I și etirate la $\lambda = 3$. *1*. L-1; *2*. S-2.

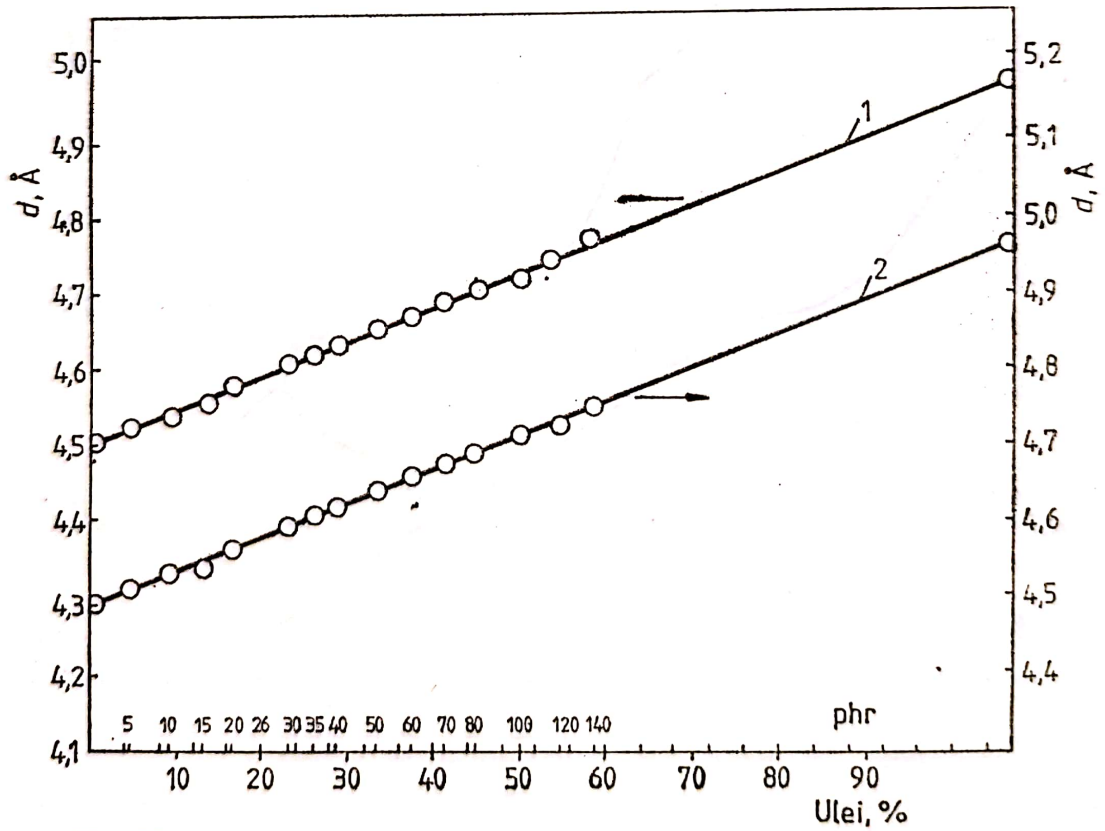


Fig. 21. — Variația distanței medii intercatenare cu conținutul de ulei din bloc-copolimeri. *1*. L-1/ulei I; *2*. S-2/ulei I.

Scanned with OKEN Scanner

ulei/polistiren, independent de structura sau de compoziția bloc-copolimerilor (fig. 20). Distanța medie intercatenară, care este o funcție numai de compoziția materialului, prezintă însă, după cum era de așteptat, o variație monotonă cu conținutul de ulei din bloc-copolimer (fig. 21).

Alte proprietăți, ca de exemplu variația absorbției la anumite lungimi de undă din spectrul infraroșu, sau rezistivitatea de volum, care vor fi tratate mai în detaliu

Tabelul 1

Valori medii ale raportului φ_O/φ_S pentru tranziții observate prin diverse metode de investigare

Proprietatea	$\log(1+\varphi_O/\varphi_S)$	φ_O/φ_S				
		~0,1	~0,2	~0,3	~0,4	~0,6
Densitate		0,3	0,53	1,00	(1,5)	
Refractivitate moleculară		0,3	0,53	1,00		
Modul de tracțiune			(0,57)	0,96	1,48	
Rezistență la tracțiune			0,45	1,12	1,74	3,40
Alungire la rupere			0,63	1,04	1,89	3,00
Alungire remanentă			0,69	1,11	2,03	3,50
Rezistență „reală" la tracțiune			0,62	1,07	1,95	3,12
Viscozitate în topitură				1,01		3,07
Grad de orientare (raze X)		0,4		1,00	1,51	3,40
Spectre IR		0,3			1,51	3,07
Rezistivitate de volum		0,3	0,62	0,99	1,43	3,00

în lucrări în curs de elaborare, prezintă variații neuniforme cu raportul ulei/polistiren din bloc-copolimerii diluați, care pot fi atribuite existenței aceloraşi tranziții. Valorile medii ale raportului φ_O/φ_S pentru care au fost observate tranziții prin metodele fizice discutate în această lucrare sînt date în tabelul 1.

Se poate afirma, în concluzie, că studiul sistemelor bloc-copolimere diluate este un domeniu de interes considerabil. Complexitatea acestor sisteme, care constau dintr-o matrice elastică, o fază rigidă dispersă şi un strat interfazic imprecis delimitat, este sporită prin adăugarea de diluanți. Proprietățile fizice şi comportarea mecanică a sistemelor diluate nu sînt funcții simple de concentrația de diluant şi permit să se emită presupuneri cu privire la existența unor tranziții, morfologice sau de altă natură, induse de scăderea fracției de volum a fazei vitroase şi asistate de prezența diluantului.

BIBLIOGRAFIE

1. P. Dreyfuss, L. J. Fetters, D. R. Hansen, *Rubb. Chem. Technol.*, **53**, 728 (1980).
2. E. Ceauşescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, E. Buzdugan, R. Stancu, *Rev. Roumaine Chim.*, **28**, 299 (1983), în acest volum, p. 299.

Scanned with OKEN Scanner

3. G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, *J. Polym. Sci.*, **C 26**, 37 (1969).
4. J. F. Beecher, L. Marker, R. D. Bradford, S. L. Aggarwal, *J. Polym. Sci.*, **C 26**, 117 (1969).
5. M. Morton, J. E. McGrath, P. C. Juliano, *J. Polym. Sci.*, **C 26**, 99 (1969).
6. T. Kotaka, T. Miki, K. Arai, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B 17**, 303 (1980).
7. G. C. Alfonso, E. Pedemonte, *Polym. Preprints*, **18**, *1*, 276 (1977).
8. D. J. Meier, *Polym. Preprints*, **15**, *1*, 171 (1974).
9. J. L. Leblanc, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2419 (1977).
10. E. B. Bradford, *Polym. Preprints*, **11**, *2*, 392 (1970).
11. G. S. Fielding-Russell, *Rubb. Chem. Technol.*, **45**, 252 (1972).
12. D. W. White, G. H. Grover, *Rubber J.*, **147**, 5, 30 (1965).
13. W. J. Leonard, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **54**, 237 (1976).
14. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, R. Stancu, I. Cerchez, E. Buzdugan, în acest volum, p. 328.
15. A. I. Marei, S. K. Kurliand, B. G. Baburin, I. P. Zhuravleva, O. A. Nezabudkina, în A. I. Marei (ed.), „Fiz. Mekh. Svoistva Nov. Elast.", TsNIITEneftekhim, Moskva, 1978.
16. T. L. Smith, R. A. Dickie, *J. Polym. Sci.*, **C 26**, 163 (1969).
17. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 septembrie 1981.
18. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Dobrescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, în: E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, București, 1981, p. 460.
19. E. Ceaușescu, V. Dobrescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, R. Stancu, în acest volum, p. 338.
20. C. I. Chung, H. L. Griesbach, L. Young, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **18**, 1237 (1980)
21. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, *Materiale plastice*, **17**, 201 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

BLOC-COPOLIMERI CU REȚELE DILUATE. MODULUL BLOC-COPOLIMERILOR BUTADIEN-STIRENICI LA DEFORMĂRI MARI *)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA,
IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU

În prezent, o proporție considerabilă din bloc-copolimerii butadien-stirenici se utilizează sub formă extinsă cu ulei. Extinderea cu uleiuri minerale a elastomerilor termoplastici liniari (S—B—S) și stelați $(S—B—)_n$ are un dublu scop: pe de o parte îmbunătățirea unor proprietăți mecanice și reologice, pe de altă parte creșterea eficienței economice a produsului.

Cu toate că la ora actuală sînt bine cunoscute numeroase aspecte fundamentale ale extinderii cu ulei a elastomerilor convenționali [1—5], în mod surprinzător s-a acordat mai puțină importanță studiului proprietăților fizico-mecanice ale sistemelor bloc-copolimere diluate, în ciuda interesului practic evident pe care îl prezintă.

În studiul nostru s-a urmărit obținerea unor informații despre efectul uleiului de extindere asupra modulului la deformări mari al elastomerilor termoplastici butadien-stirenici liniari și stelați.

Au fost investigate două serii de bloc-copolimeri, notate după structura lor cu L (liniar) și S (stelat). Proprietățile polimerilor sînt prezentate în tabelul 1.

Polimerii L-1, L-2 și L-3 au fost sintetizați prin procedeul adăugării monomerului în trei trepte în toluen, cu n-BuLi drept catalizator de polimerizare. Pentru accelerarea reacției de inițiere s-a adăugat difenileter la un raport molar DPE:n-BuLi = 2.

Polimerul L-1a a fost în esență similar cu L-1 în ceea ce privește compoziția și masa moleculară, dar a fost obținut printr-un procedeu în două trepte în care polistiril-litiul sintetizat în prima treaptă a inițiat polimerizarea unui amestec buta-

*) Lucrare publicată în *Rev. Roumaine Chim.*, **28**, *4*, 229—323 (1983).

dienă-stiren în cea de a doua treaptă de reacție. Polimerii S-1, S-2 și S-3 s-au obținut prin cuplarea catenelor S—B—Li active cu un agent de cuplare tetrafuncțional ($SiCl_4$). După sinteză polimerii au fost stabilizați în soluție cu 2,6-bis-*terț*-butil-*p*-cresol (0,8 % față de polimer) și au fost separați de solventul de polimerizare prin

Tabelul 1

Proprietățile bloc-copolimerilor

Polimer	Structură	Conținut de stiren, % gr.	Masa moleculară, $g \cdot mol^{-1}$		
			Total	$\overline{M}_B$	$\overline{M}_S$
L-1	liniar	34,5	123 200	80 800	21 200
L-1a	liniar	35,0	108 000	70 200	18 900
L-2	liniar	27,8	78 500	57 100	10 700
L-3	liniar	40,3	98 000	58 600	19 700
S-1	stelat	42,7	120 000	68 800	12 800
S-2	stelat	30,7	141 000	98 200	10 800
S-3	stelat	50,8	180 000	88 400	22 900

antrenare cu abur în apă fierbinte. Cantități cîntărite de polimer au fost apoi redizolvate în toluen sau ciclohexan în care s-au adăugat cantități cunoscute de ulei de extindere. Din soluțiile omogene s-au obținut prin turnare centrifugală, metodă descrisă într-o lucrare anterioară [6], pelicule de polimer de 0,8 mm grosime.

Pentru extindere s-au utilizat trei tipuri diferite de ulei, din care două (uleiul I și II) au fost parafino-naftenice, iar cel de al treilea, înalt aromatic. Proprietățile acestora sînt date în tabelul 2.

Tabelul 2

Proprietățile uleiurilor de extindere

Proprietate	Ulei I	Ulei II	Ulei III
Culoare	incolor	slab gălbui	negru
Densitate la 25°C, $kg \cdot m^{-3}$	866,5	897,1	1009,6
Indice de refracție la 25°C	1,4740	1,4929	1,5785
Masă moleculară medie, $g \cdot mol^{-1}$	418	450	
Viscozitate cinematică la 37,8°C, $m^2.h^{-1}$	0,134	0,432	
Viscozitate Saybolt la 100°			118
Compoziție structurală, % gr*)			
C aromatic	3,5	7	45
C naftenic	29,9	38	21
C parafinic	66,6	55	34

*) Calculat din n_D, d și M.

Scanned with OKEN Scanner

Modulul polimerilor s-a determinat pe epruvete ştanţate tip halteră cu lungimea activă de 20 mm şi de obicei la o viteză de tracţiune de 0,5 $m \cdot min^{-1}$ pe un dinamometru Zwick, cu înregistrarea automată în timpul întinderii a forţei de tracţiune, la rapoartele de întindere de $\lambda = 4$ şi $\lambda = 6$. Modulul se defineşte ca raportul dintre forţa de tracţiune şi aria secţiunii transversale iniţiale a probei extinse cu ulei ($f = F/A_0$). Toate măsurătorile s-au efectuat la 25°C.

Măsurătorile DTA s-au efectuat cu ajutorul unui derivatograf Q(MOM—Budapesta) la o viteză de încălzire de 10°/min în creuzete de platină deschise. Determinările DSC s-au făcut pe un aparat DuPont la aceeaşi viteză de încălzire. Măsurătorile de gonflare s-au realizat la 25°C prin imersie, sau gravimetric sau urmărind cu un catetometru creşterea în lungime a unor fîşii de polimer suspendate în uleiul de extindere.

Compatibilitatea ulei-polimer

Pentru a evalua compatibilitatea polimerilor cu uleiurile de extindere, măsurătorile DTA au fost efectuate mai întîi pe homopolistiren cu masa moleculară egală cu cea a blocurilor de polistiren din polimerul L-1 în prezenţa uleiurilor I, II şi III. Probele de polistiren (PS) ($\overline{M}_n = 21\,200$ $g \cdot mol^{-1}$) amestecate cu 30% gr. ulei au fost măcinate şi păstrate timp de 15 ore la temperatura camerei, apoi au fost supuse la două cicluri de încălzire—răcire în derivatograf ($t_{max} = 175$°C). Rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Temperatura tranziţiei vitroase (T_g) pentru sistemele polistiren-ulei (30% ulei) determinate prin DTA

Ulei	Primul ciclu	Al doilea ciclu
—	94	93
Ulei I	93	85
Ulei II	95	76
Ulei III	94	59

Se poate observa că, în primul ciclu, în ciuda timpului relativ lung de contact al polistirenului cu uleiul, T_g nu a fost afectat cu excepţia uleiului III. Concordanţa între valoarea găsită pentru T_g-ul polistirenului şi aceea publicată în literatură pentru o probă de PS cu masă moleculară similară [7] este bună. După încălzirea probelor la 175°C, T_g se reduce cu atît mai mult, cu cît este mai ridicat

Scanned with OKEN Scanner

conținutul uleiului în atomi de carbon aromatici. Rezultă că în PS, sub T_g, difuzia hidrocarburilor aromatice este lentă, dar peste T_g polimerul absoarbe o anumită cantitate din aceste hidrocarburi. Scăderea valorii T_g în cel de-al doilea ciclu de încălzire poate fi considerată deci ca o măsură a compatibilității PS cu uleiul.

În bloc-copolimeri, tranziția vitroasă a blocurilor polistirenice este mai coborîtă decît T_g-ul homopolistirenului (87°C față de 94°C pentru PS). Acest efect a fost observat și de alți cercetători [8—12] și s-a explicat prin existența unor tensiuni mecanice de origine termică, datorate diferențelor dintre coeficienții de dilatare termică ai polistirenului și respectiv polibutadienei și care sînt concentrate în domeniile polistirenice [8] (după cum se cunoaște T_g-ul polistirenului scade sub deformare cu aproximativ 8° pentru fiecare procent de deformare [13]). O altă explicație constă într-un mecanism de transfer de energie al mișcărilor microbrowniene rapide ale lanțurilor de polibutadienă spre blocurile polistirenice [10].

Analiza prin DSC a unei serii de amestecuri L-1—ulei I arată într-un mod întrucîtva surprinzător o creștere a valorii T_g la blocurile polistirenice. Acest fapt constituie o indicație că, cel puțin în sistemul polimer—ulei considerat, nu are loc plastifierea domeniilor vitroase, sau, chiar dacă are loc, fenomenul este mascat de efectul mult mai puternic care acționează în sens contrar. La orice raport, echi-

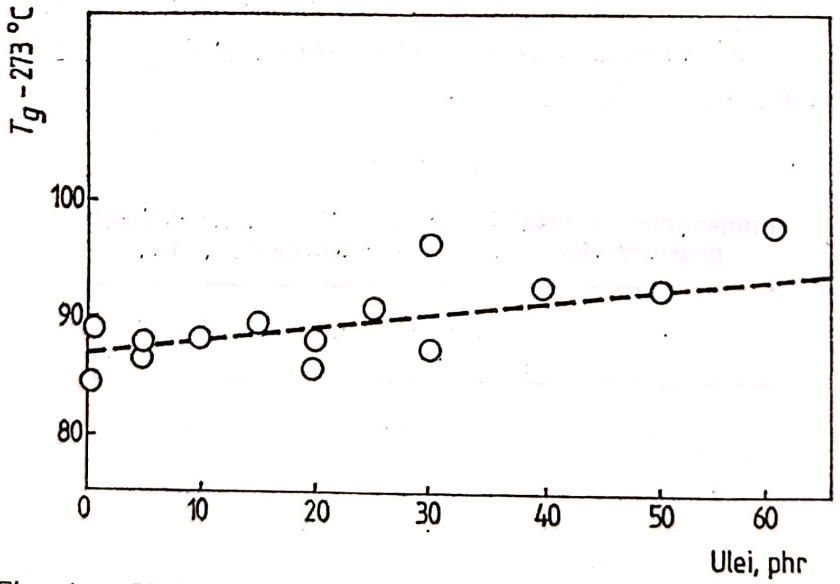


Fig. 1. — Variația temperaturii tranziției vitroase a domeniilor polistirenice la polimerul L-1 cu conținutul de ulei de extindere (ulei I).

librul uleiului între faze este deplasat puternic spre polibutadienă. Creșterea valorii T_g s-a putut urmări prin DSC în domeniul 0—60 phr (la diluții mai mari tranziția devine prea slabă). După cum se observă în figura 1, cu toate că dispersia datelor este destul de mare, tendința de creștere este neîndoielnică.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se presupune că diferența dintre T_g-ul blocurilor de PS în bloc-copolimeri neextinși și cel al homopolistirenului se datorează tensiunilor mecanice, atunci efectul uleiului poate fi explicat prin reducerea tensiunii ca urmare a diminuării modulului matricei. O altă explicație poate fi aceea că, diluarea matricei favorizează transferul de energie al mișcărilor microbrowniene ale catenelor polibutadienice spre moleculele de ulei, diminuînd astfel energia disponibilă spre domeniile vitroase. Acceptarea unuia sau altuia dintre aceste două mecanisme nu se poate face numai pe baza datelor de T_g.

Modulul tribloc-copolimerilor

Efectul gradului de extindere cu ulei

Modulul tribloc-copolimerilor la prima tracțiune depinde puternic de gradul de extindere cu ulei. Considerînd fracția de volum de polibutadienă din matricea extinsă cu ulei, φ_R, ca o măsură a gradului de diluare a polimerului, din diagrama dublu logaritmică din figura 2 se poate observa că deși modulul scade cu creșterea diluării, această dependență nu este monotonă; după o scădere inițială lentă, micșorarea modulului cu creșterea gradului de extindere cu ulei se accentuează, după un interval de tranziție. Apariția tranziției depinde de compoziția polimerului de bază și are loc la conținuturi inferioare de ulei pentru polimerii mai bogați în butadienă.

Efectul menționat este dependent de timp, după cum se poate observa în figura 3 în care modulul polimerului L-1 extins cu uleiul I măsurat la vitezele de tracțiune de 0,1 și respectiv 1 $m.min^{-1}$ s-a reprezentat în funcție de φ_R.

Fracția de volum de cauciuc utilizată în diagrama de mai sus s-a calculat cu relația:

$$\varphi_R = v_B(1 - w_S)/[v_B(1 - w_S) + v_O w_O],$$

unde v_B și v_O sînt volumele specifice de polibutadienă și ulei, w_S este fracția de volum de polistiren în polimerul de bază, w_O este cantitatea de ulei în phr.

Pentru v_B s-a utilizat valoarea de $1{,}116\ cm^3 \cdot g^{-1}$.

Cea mai directă tratare a datelor de modul se bazează pe presupunerea că ecuația Mooney—Rivlin [14] este valabilă și în cazul mai complicat al sistemului elastomer extins cu ulei șarjat cu o umplutură ranforsantă (domeniile polistirenice). Considerînd faza polistirenică ca fiind total rigidă, se va ține cont de un factor de

Scanned with OKEN Scanner

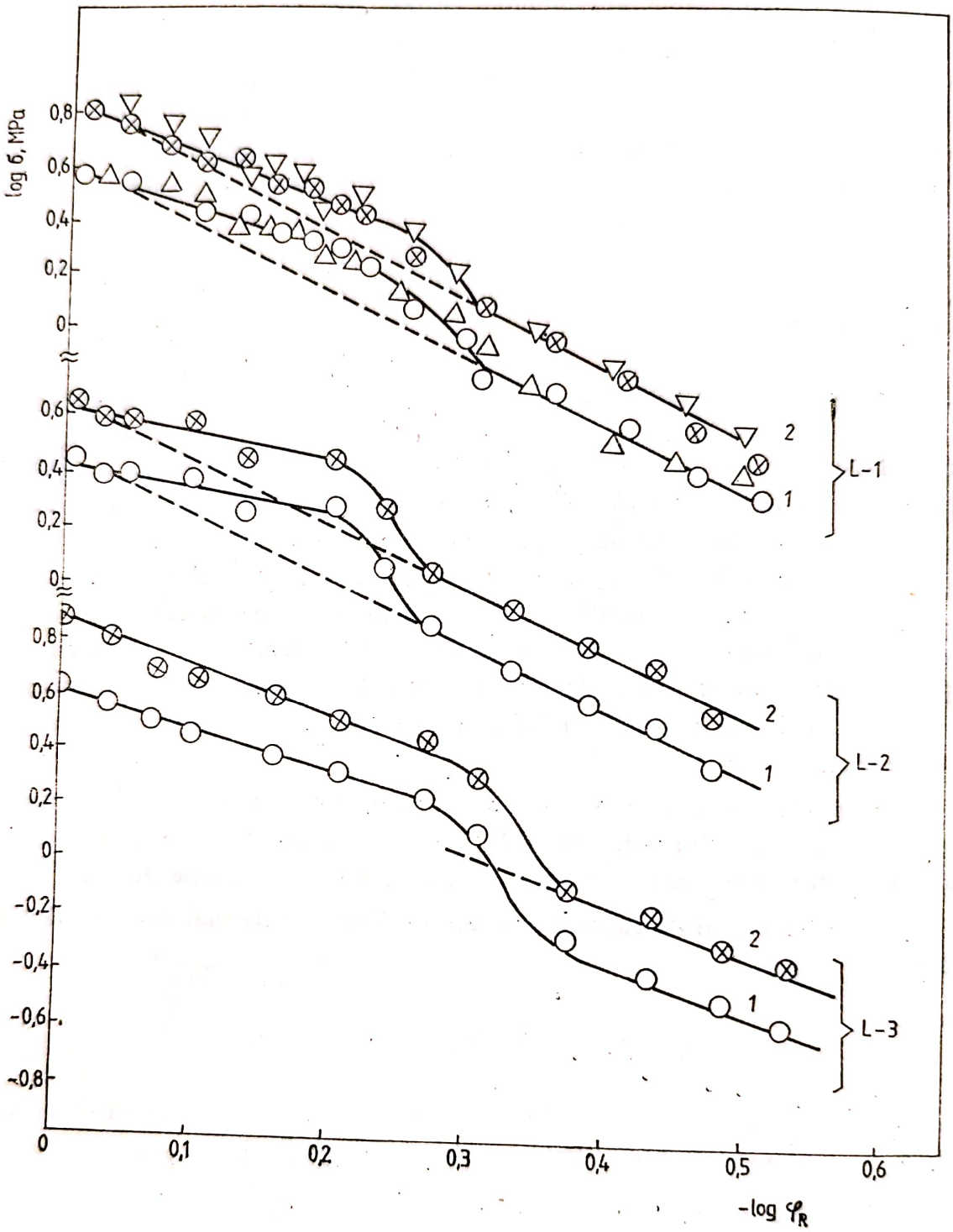


Fig. 2. — Modulul bloc-copolimerilor liniari în funcție de fracția de volum de elastomer din matricea diluată cu ulei.

1 — $\lambda = 4$; *2* — $\lambda = 6$; ○, ⊗ — ulei I; △, ▽ — ulei II.

Scanned with OKEN Scanner

amplificare al deformării [15] care, într-o primă aproximare, este dat de ecuația Guth—Smallwood [16]:

$$\gamma = E/E_0 = 1 + 2{,}5\,\varphi_S + 14{,}1\,\varphi_S^2, \qquad (1)$$

unde φ_S este fracția de volum a domeniilor polistirenice în elastomerul extins calculată cu relația

$$\varphi_S = v_S w_S/[v_S w_S + v_B(1 - w_S) + v_O w_O],$$

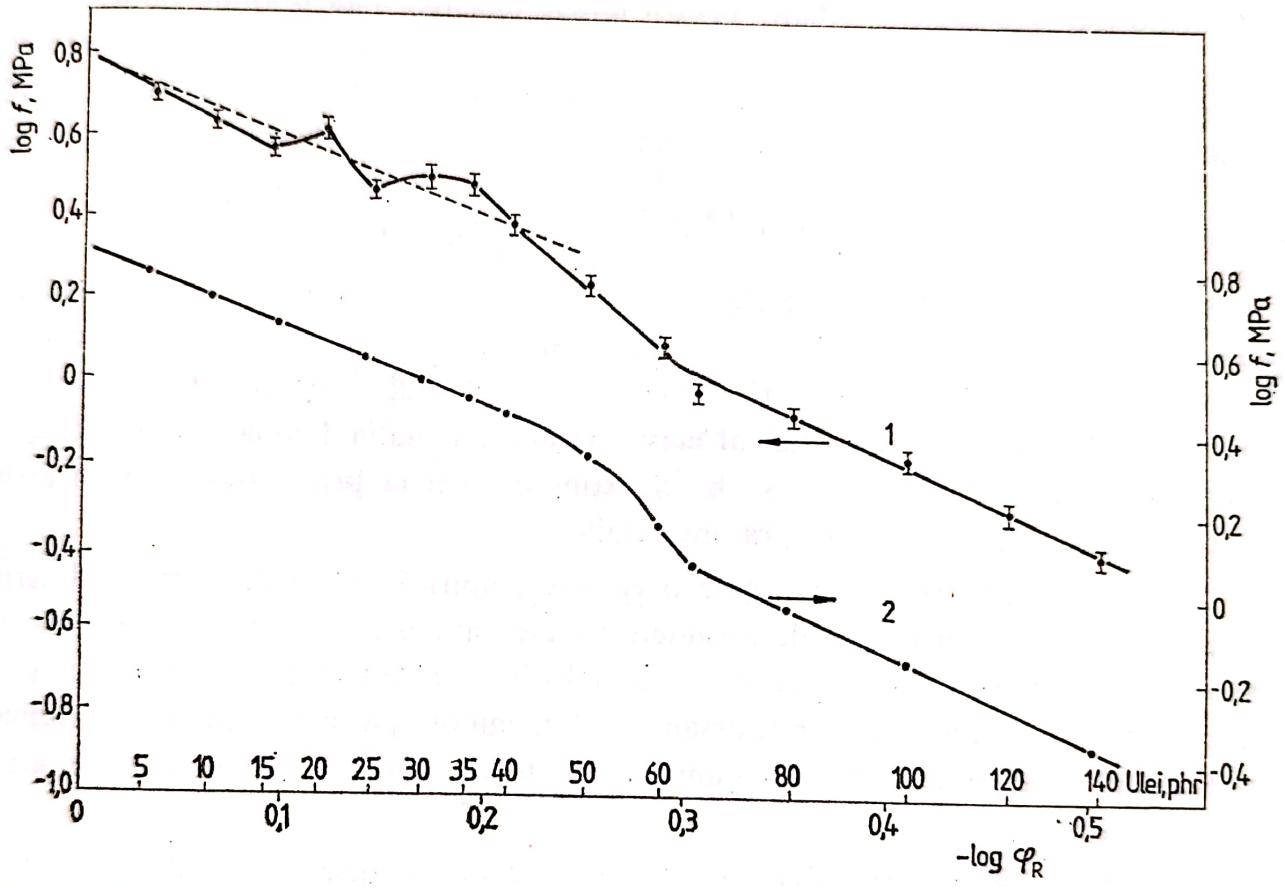


Fig. 3. — Modulul polimerului L-1 extins cu ulei I în funcție de fracția de elastomer din matricea diluată ($\lambda = 6$);
viteză de tracțiune: *1* — 0,1 m·min^{-1}; *2* — 1 m·min^{-1}.

în care v_S este volumul specific de polistiren (0,9416 cm^3·g^{-1} la 25°C), iar E și E_0 sînt modulele elastomerului șarjat și respectiv neșarjat. O altă aproximare, chiar mai drastică, este aceea că o astfel de prelucrare a datelor rămîne valabilă pentru alungiri λ mari și chiar pentru alungirile „amplificate" Λ, încă și mai mari, la care s-a determinat modulul în această lucrare. Dacă însă pentru modulele măsurate la două valori Λ (definite ca $\Lambda = 1 + \gamma\varepsilon$, unde $\varepsilon = \Delta L/L_0$) se calculează constantele ecuației Mooney—Rivlin modificate:

$$f = (2C_1 + 2C_2/\Lambda)(\Lambda - 1/\Lambda^2), \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

rezultă o dependență complicată atît pentru $2C_1$ cît și pentru $2C_2$ în funcție de φ_R, care împiedică utilizarea ecuației (2) pentru prezicerea modulului S—B—S extins cu ulei. Problema a fost abordată în mod asemănător de către Holden și colab. [17] care combină ecuația Mooney—Rivlin cu funcția Guth—Smallwood obținînd:

$$f = (2C_1 + 2C_2/\lambda)(\lambda - 1/\lambda^2)\gamma. \tag{3}$$

Aplicînd din nou această ecuație pentru datele noastre, s-au obținut valori ale lui $2C_1$ și $2C_2$ care au prezentat o variație complicată cu φ_R. O ecuație mai recentă care descrie modulul bloc-copolimerilor extinși cu ulei a fost dedusă de Leonard [18] dintr-o teorie generalizată a elasticității:

$$f = RTv\,\varphi_B^{-1/3}\,\varphi_R^{-2/3}(\lambda - 1/\lambda^2)\gamma/V', \tag{4}$$

unde v este numărul blocurilor elastice, φ_B este fracția de volum de elastomer din copolimerul butadien-stirenic, iar φ_R fracția de volum de elastomer din matricea extinsă (definită ca raportul V_0/V', unde V' este volumul elastomerului după extindere, iar V_0 este volumul inițial al elastomerului). Ecuația Leonard nu descrie în mod satisfăcător comportarea S—B—S extins cu ulei la prima tracțiune, inclusiv efectul drastic al uleiului asupra modulului.

În continuare, pentru a obține o ecuație empirică adecvată care să descrie variația modulului cu gradul de extindere cu ulei, am presupus că factorul predominant este fracția de volum de domenii polistirenice, sau mai degrabă funcția γ care exprimă de fapt efectul ranforsant al domeniilor. De asemenea s-a presupus că modulul depinde de $\varphi_R^{1/3}$, după cum prevede teoria statistică a elasticității cauciucului [19—22].

Reprezentînd raportul $f/\varphi_R^{1/3}$ pentru probele de polimer L-1, L-2 și L-3 extinse cu ulei la $\lambda = 4$ și $\lambda = 6$ în funcție de γ într-o diagramă dublu logaritmică, se obțin două seturi de drepte (fig. 4).

Pentru același polimer, datele pentru două rapoarte de extensie pot fi suprapuse suficient de bine printr-o deplasare paralelă cu axa ordonatelor cu $\log(\lambda_2 - 1/\lambda_2^2) - \log(\lambda_1 - 1/\lambda_1^2)$. Pentru polimeri diferiți, pantele a două porțiuni rectilinii corespunzătoare sînt egale. Printr-o deplasare paralelă cu abscisa, datele obținute pentru polimeri diferiți pot fi suprapuse pe o curbă compusă. Factorul de deplasare este proporțional cu inversul rădăcinii pătrate a lui φ_S (fig. 5). Această dependență arată că rețeaua elastică a unui polimer cu un conținut mai ridicat de stiren este mai diluată decît aceea a polimerului cu mai puțin polistiren pentru aceeași cantitate de ulei de extindere introdusă. Aplicînd cele două deplasări menționate mai sus, toate datele de modul obținute pentru polimerii liniari

Scanned with OKEN Scanner

studiați pot fi reduse la $w_{S,0} = 0{,}345$ și $\lambda = 6$ pe o singură curbă compusă, redată în figura 6. Fitarea este suficient de bună, cele două ramuri drepte ale curbei avînd pantele de 4/3 pentru $\gamma > 0{,}33$ și 4 pentru $\gamma < 0{,}28$ cu o zonă de tranziție între ele, în care modulul variază puternic.

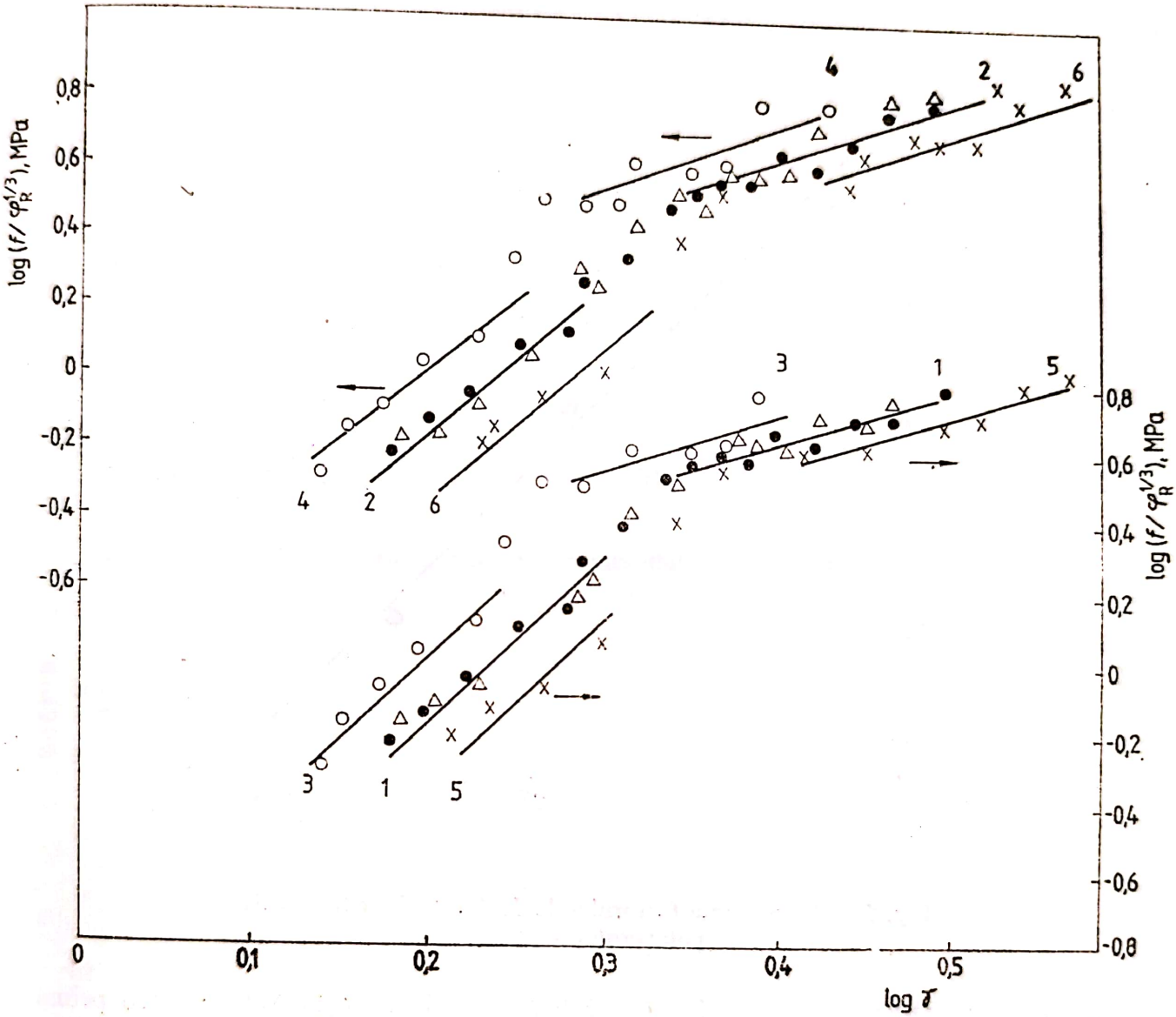


Fig. 4. — Variația raportului $f/\varphi_R^{1/3}$ cu funcția Guth—Smallwood pentru filme turnate din toluen. *1, 3, 5* — $\lambda = 6$; *2, 4, 6* — $\lambda = 6$; ● — L-1/ulei I; △ — L-1/ulei II; ○ — L-2/ulei I; × — L-3/ulei I.

Modulul tribloc-copolimerilor butadien-stirenici extinși cu ulei poate fi descris deci adecvat prin următoarea ecuație:

$$f = (C_1' + C_2'/\lambda)(\lambda - 1/\lambda^2)\varphi_R^{1/3}(\varphi_{S,0}^{-1/2}\gamma)^n, \qquad (5)$$

cu $n = 4/3$ pentru $\varphi_S > 0{,}20$ și $n = 4$ pentru $\varphi_S < 0{,}18$.

Scanned with OKEN Scanner

Exponentul n din ecuația (5) constituie o măsură a păstrării capacității de ranforsare a domeniilor polistirenice cu creșterea diluării de către uleiul de extindere (la valoarea n mai ridicată, pierderea capacității de ranforsare este mai rapidă). Au fost calculate valorile celor două constante din ecuația (5) pentru modulele la $\lambda = 4$

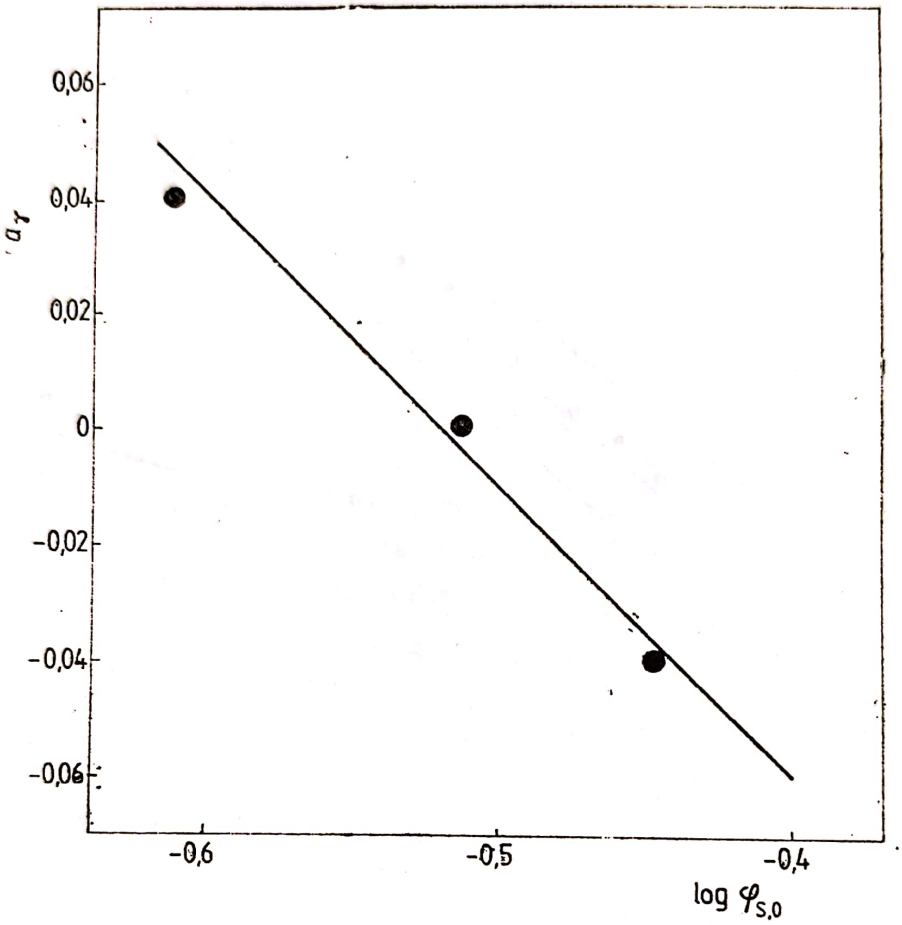


Fig. 5. — Dependența factorului de deplasare de compoziția polimerului de bază.

și $\lambda = 6$ și s-au obținut valorile $C_1' = 0{,}117$ MPa și $C_2' = -0{,}11$ MPa pentru prima porțiune, respectiv $C_1' = 2{,}21 \cdot 10^{-3}$ MPa și $C_2' = -1{,}5 \cdot 10^{-3}$ MPa pentru cea de a doua, valori cu care s-a obținut o concordanță bună cu datele experimentale (fig. 7).

În locul ecuației (5) ar putea fi utilizată o ecuație mai simplă, ca ecuația (3), în care, spre deosebire de funcția Guth—Smallwood (care se poate aplica în mod riguros doar pentru particule de șarjare de formă sferică), se utilizează o funcție care ține seama de schimbarea morfologiei domeniilor:

$$\gamma' = E/E_0 = 1 + 0{,}6p\varphi_S + 1{,}62p^2\varphi_S^2. \qquad (6)$$

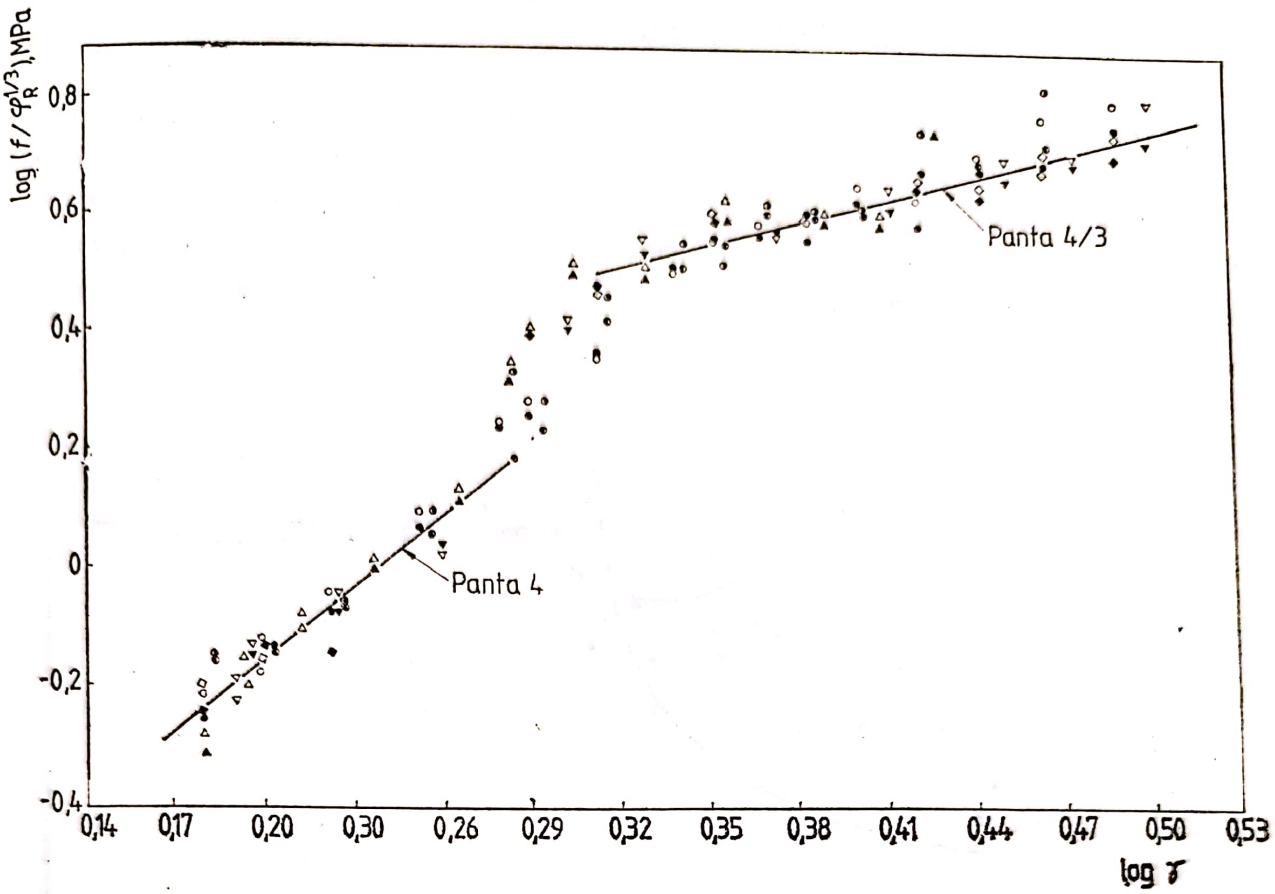


Fig. 6. — Curba compusă a dependenţei modulului de funcţia Guth—Smallwood ($\varphi_{S,0} = 0{,}345$; $\lambda = 6$).

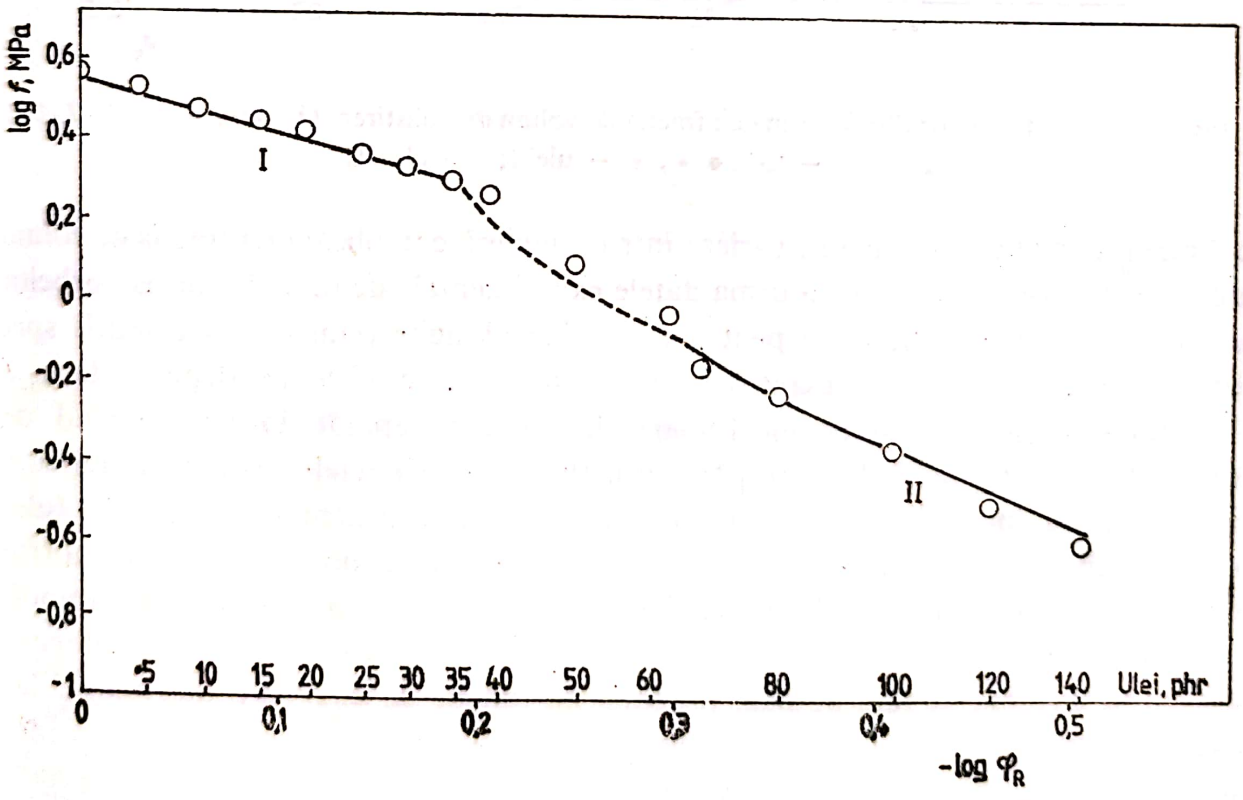


Fig. 7. —Modulul experimental (○) şi calculat (——) pentru polimerul L-1 extins cu ulei I ($\lambda = 6$).

Scanned with OKEN Scanner

Funcția se aplică pentru particule de șarjare rigide avînd formă de cilindri, p fiind un factor de formă (lungime/diametru) [23, 24]. S-a calculat raportul p/p_0 (unde p_0 este valoarea factorului de formă la $\varphi_S = \varphi_{S,0}$, iar p este valoarea acestuia la un grad de extindere cu ulei corespunzător lui φ_S) pentru polimeri cu diverse compoziții inițiale și s-a obținut setul de curbe din figura 8. Se poate observa că pentru fiecare

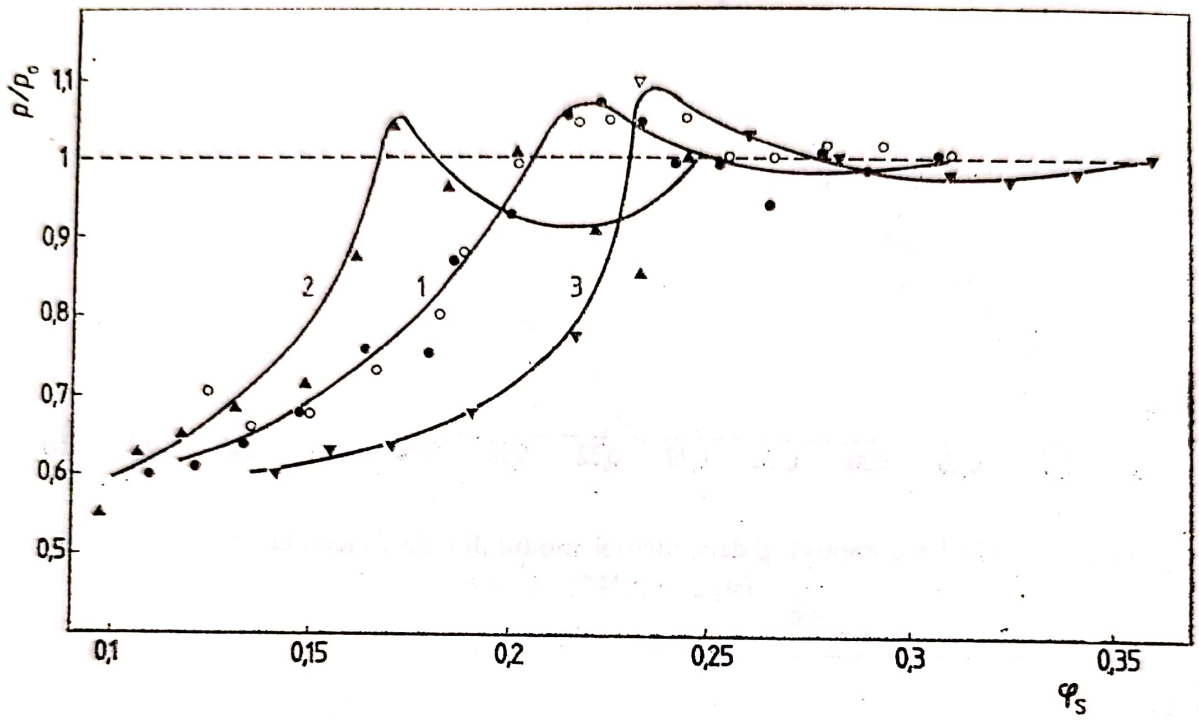


Fig. 8. — Variația factorului de formă cu fracția de volum de polistiren (λ=4). *1*—L-1; *2*—*L-2*; *3* — L-3; ● ▲, ▼ — ulei I; ○ — ulei II.

polimer raportul p/p_0 trebuie să varieze într-o manieră complicată cu fracția de volum a domeniilor vitroase pentru a urma datele experimentale de modul. Forma curbelor ar trebui să indice o tranziție pentru domeniile alungite (lamele sau cilindri) spre forme mai sferice. Este interesant de notat că tranziția morfologică depinde de $\varphi_{S,0}$.

Într-un bloc-copolimer morfologia domeniilor depinde în primul rînd de fracția de volum a fazei disperse [25—28]. Prin diluarea rețelei bloc-copolimerului cu morfologia inițială lamelară, cu un solvent selectiv pentru polibutadienă (uleiuri de extindere parafinico-naftenice), este de așteptat să aibă loc tranziții morfologice, pe măsură ce domeniile sferice devin favorizate din punct de vedere termodinamic față de cele cilindrice [27]. La concentrații mici de ulei în matrice, polimerii studiați în lucrarea de față posedă, probabil, în funcție de $\varphi_{S,0}$, fie o morfologie lamelară, fie una cilindrică (cu alte cuvinte conțin domenii extinse pe distanțe considerabil mai mari decît lungimea lor caracteristică) sau domenii sferice interconectate prin punți polistirenice, în filmele turnate dintr-un solvent comun, toluenul. La

Scanned with OKEN Scanner

deformări mari faza polistirenică continuă se distruge în mare măsură, dar rămîn încă multe agregate de domenii intacte, imobilizînd o parte din rețeaua elastică. În consecință, modulul scade relativ lent cu creșterea concentrației de ulei de extindere, probabil pe socoteala dimensiunilor micșorate ale agregatelor de domenii. La un anumit grad critic de diluare are loc o tranziție morfologică spre domeniile sferice izolate, însoțită de scăderea pronunțată a modulului, după cum se poate observa în figura 2.

Ar trebui ca o astfel de tranziție să se producă la același φ_S la toți polimerii studiați. Totuși nu este așa, după cum rezultă din figura 9 în care s-a reprezentat modulul la $\lambda = 6$ în funcție de φ_S pentru polimerii L-1, L-2 și L-3, precum și din figurile 3 și 8.

Este evident, că nu numai fracția de volum de polistiren, dar și concentrația de ulei din matricea elastomeră exercită o influență asupra momentului tranziției. Leonard [18] a sugerat un mecanism posibil pentru această acțiune, arătînd prin

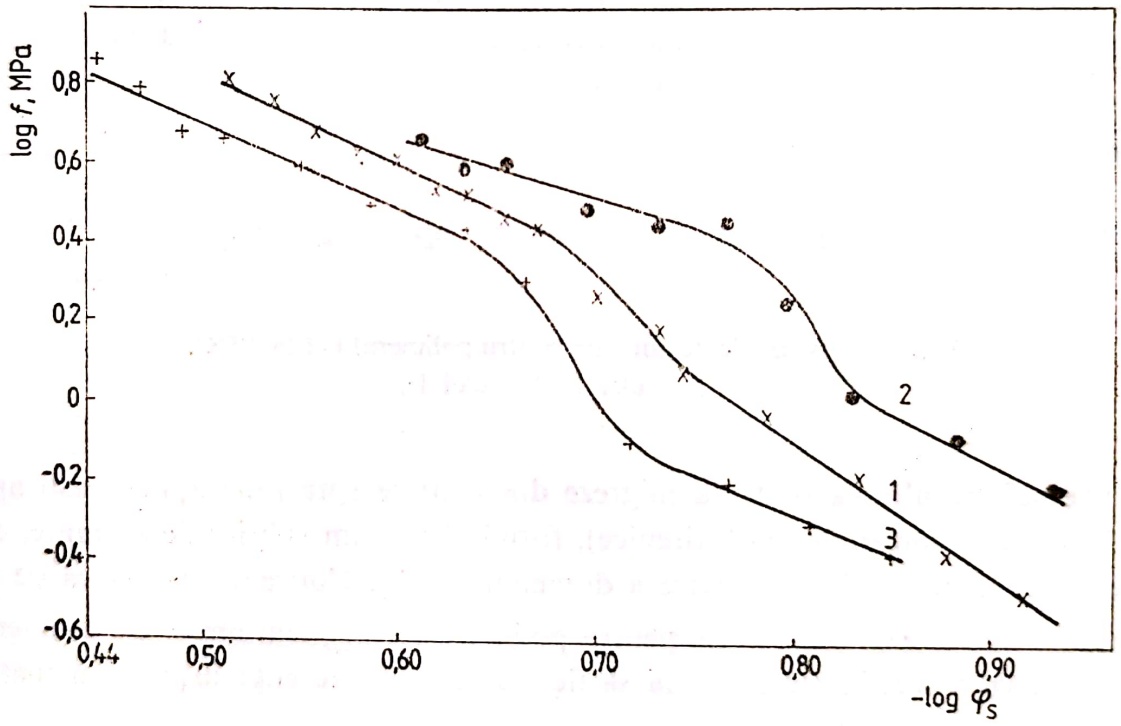


Fig. 9. — Dependența modulului la $\lambda = 6$ de fracția de polistiren.
1 — L-1; *2* — L-2; *3* — L-3.

calcule termodinamice că efectul de ranforsare a domeniilor scade puternic cu diluarea matricei, devenind nul la $\varphi_R = 0{,}3 - 0{,}5$ cu o contribuție negativă la diluții mai mari. După Leonard, la concentrații mai mari de ulei, acesta ar trebui să se separe de matricea extinsă formînd o fază distinctă. Din măsurătorile de gonflare la

Scanned with OKEN Scanner

echilibru efectuate pe polimerul L-1 cu uleiurile I și II la temperatura camerei (fig. 10) a rezultat că fracțiile de volum limită de elastomer din rețeaua diluată sînt 0,47 pentru uleiul I și respectiv 0,43 pentru uleiul II. Prin urmare, sistemul polimer-ulei este nestabil din punct de vedere termodinamic la cantități de ulei mai mari decît aproximativ 70 phr.

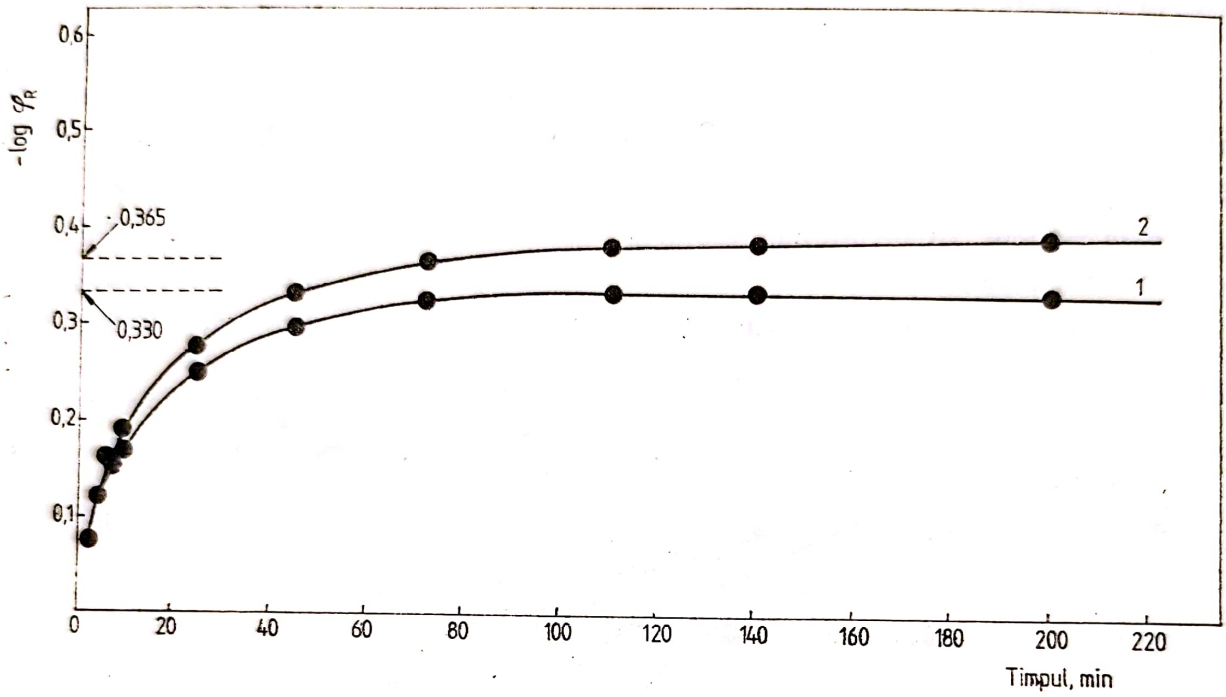


Fig. 10. — Curbele de gonflare pentru polimerul L-1 la 25°C.
1 — ulei I; *2* — ulei II.

Excesul de ulei va tinde să migreze din matrice spre interfața cea mai apropiată (suprafața domeniilor polistirenice), formînd un film subțire de separare, care va împiedica acțiunea de ranforsare a domeniilor [18]. Concentrația critică de ulei din matrice este atinsă mai repede pentru polimerii cu $\varphi_{s,0}$ mai mare. De asemenea, este posibil ca tranziția morfologică să fie asistată de prezența uleiului în matrice peste o concentrație critică.

Efectul structurii polimerului

Spre deosebire de alți polimeri liniari, polimerul L-2 sintetizat printr-un procedeu în două trepte se caracterizează prin prezența unităților de stiren distribuite neuniform în blocul central, densitatea acestor unități crescînd spre cel de-al doilea bloc polistirenic terminal. Densitatea unităților de stiren de-a lungul lungimii catenei

(definită ca suma lungimilor legăturilor în catena principală $l = \int_0^M \{[l_S P_S + (1 - P_S) l_B]/[M_S P_S + M_B(1 - P_B)]\}$, unde P_S este fracția de greutate instantanee de stiren din catena de greutate moleculară M; $l_S = 0{,}308$ nm și $l_B = 0{,}595$ nm sînt lungimile segmentelor de stiren și respectiv butadienă, iar M_S și M_B sînt masele moleculare ale monomerilor) calculată utilizînd modelul matematic al copolimerizării anionice a butadienei cu stirenul, descris într-o lucrare anterioară [29] cu rapoartele de reactivitate $r_S = 0{,}0041$ și $r_B = 12{,}9$ [30] este prezentată în figura 11.

Densitatea pentadelor stirenice (microblocuri) crește brusc în vecinătatea celui de-al doilea bloc polistirenic terminal. Prin urmare, polimerul L-2 poate fi considerat ca avînd un bloc central butadien-stirenic statistic și un bloc mic de tranziție în care microblocurile celor doi monomeri sînt distribuite neuniform. Corelațiile dintre densitatea segmentală de-a lungul catenei principale și grosimea stratului interfazic pe de o parte și dintre aceasta din urmă și proprietățile mecanice nu sînt încă bine cunoscute. În orice caz structura statistică intermediară a polimerului L-1a va favoriza o interfază mai groasă decît cea a tribloc-copolimerului L-1 „pur", altminteri similar polimerului L-1 [31].

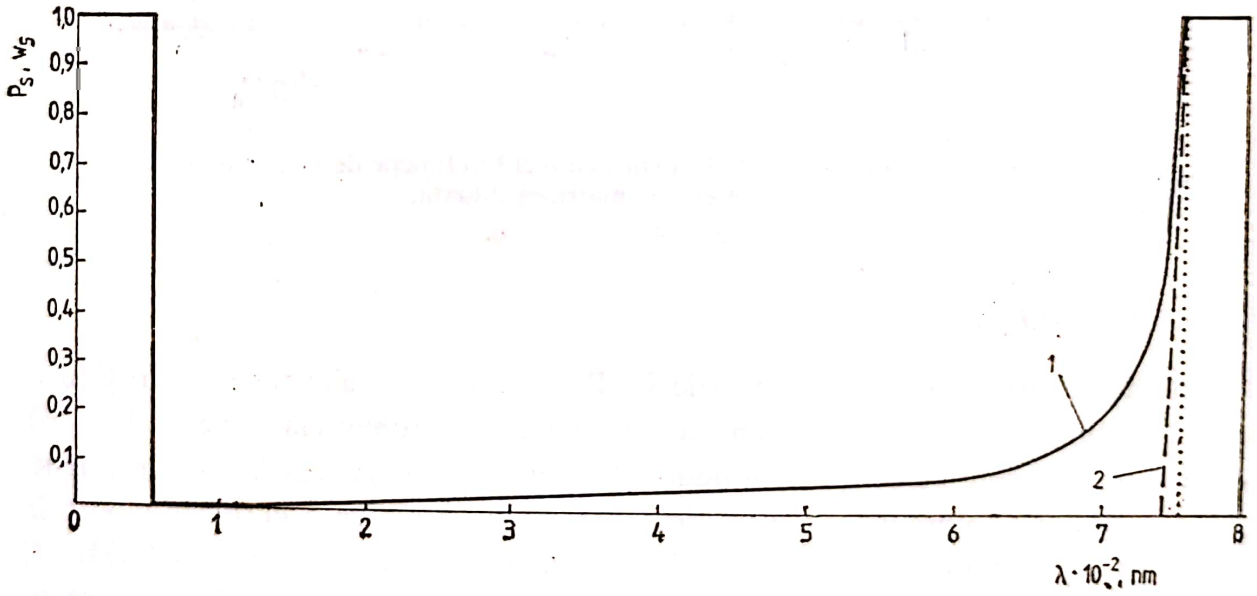


Fig. 11. — Densitatea unităților de stiren de-a lungul lungimii catenei la polimerul L-1a. *1* — unități de stiren; *2* — microblocuri de stiren (W_5).

Modulul polimerului L-1a prezintă o dependență similară de conținutul de ulei de extindere cu cea a polimerului L-1 (fig. 12) însă tranziția dintre cele două zone este deplasată spre concentrații mai mari de ulei. O explicație ar fi aceea că stra-

Scanned with OKEN Scanner

tul interfazic mai gros poate fi penetrat numai superficial de uleiul I și prin urmare φ_S aparent este întotdeauna mai mare decît la polimerul L-1.

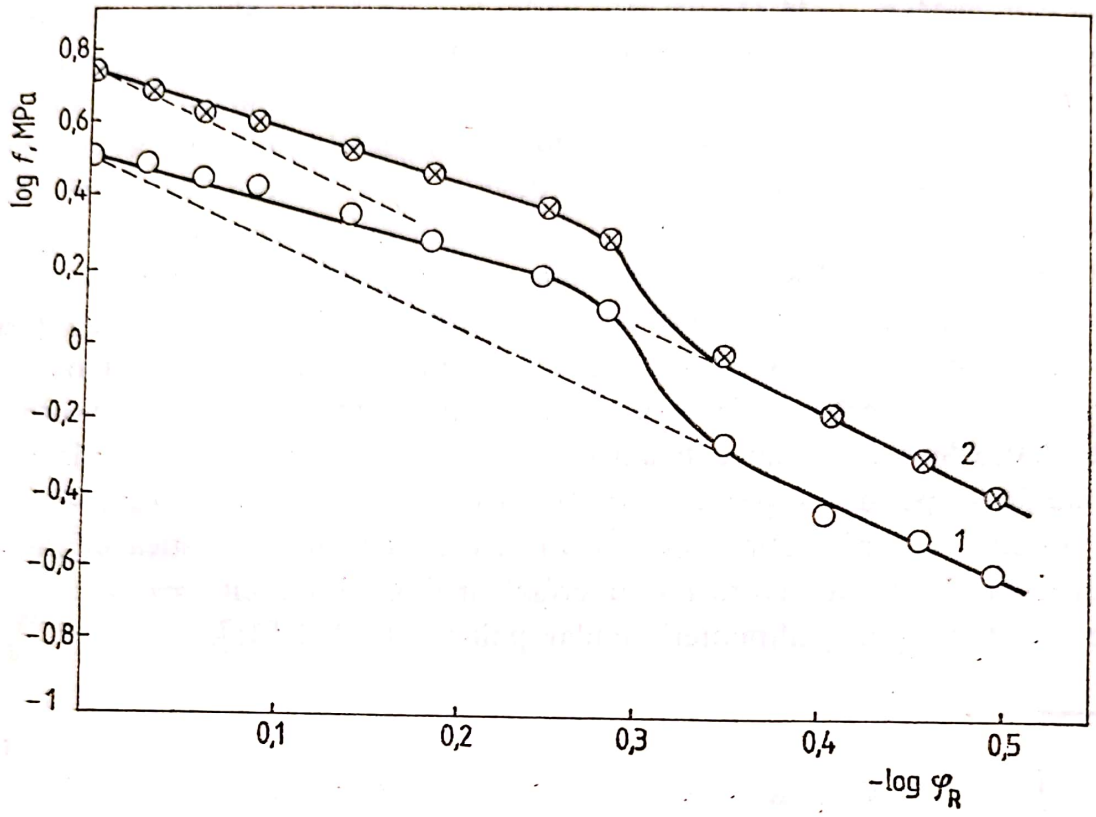


Fig. 12. — Modulul polimerului L-1a extins cu ulei I în funcție de fracția de volum de elastomer din matricea diluată.
$1 - \lambda = 4; 2 - \lambda = 6.$

Efectul preîntinderii

Supunînd unei prime întinderi probele de S—B—S extinse cu ulei turnate din toluen, are loc binecunoscutul fenomen de tranziție plastomer-elastomer [32—36]. După o preîntindere de 80% din alungirea la rupere se înregistrează o scădere generală a modulului împreună cu pierderea formei caracteristice a curbelor modul în funcție de φ_R obținute la prima alungire; se poate observa în figura 13 (curba *1*) că această dependență devine liniară în diagrama dublu logaritmică. Repetînd alungirea probelor preîntinse după 24 de ore la temperatura camerei, s-a observat că modulul tinde să atingă valorile de la prima alungire. Pentru elastomerul pur revenirea modulului la $\lambda = 4$ este completă (fig. 13, curba *2*).

Efectul preîntinderii poate fi explicat prin ruperea fazei polistirenice continue de agregate mari, discutate anterior. În elastomerul preîntins faza polistirenică este în mare măsură discontinuă și prin urmare polimerul se comportă mai mult ca un

Scanned with OKEN Scanner

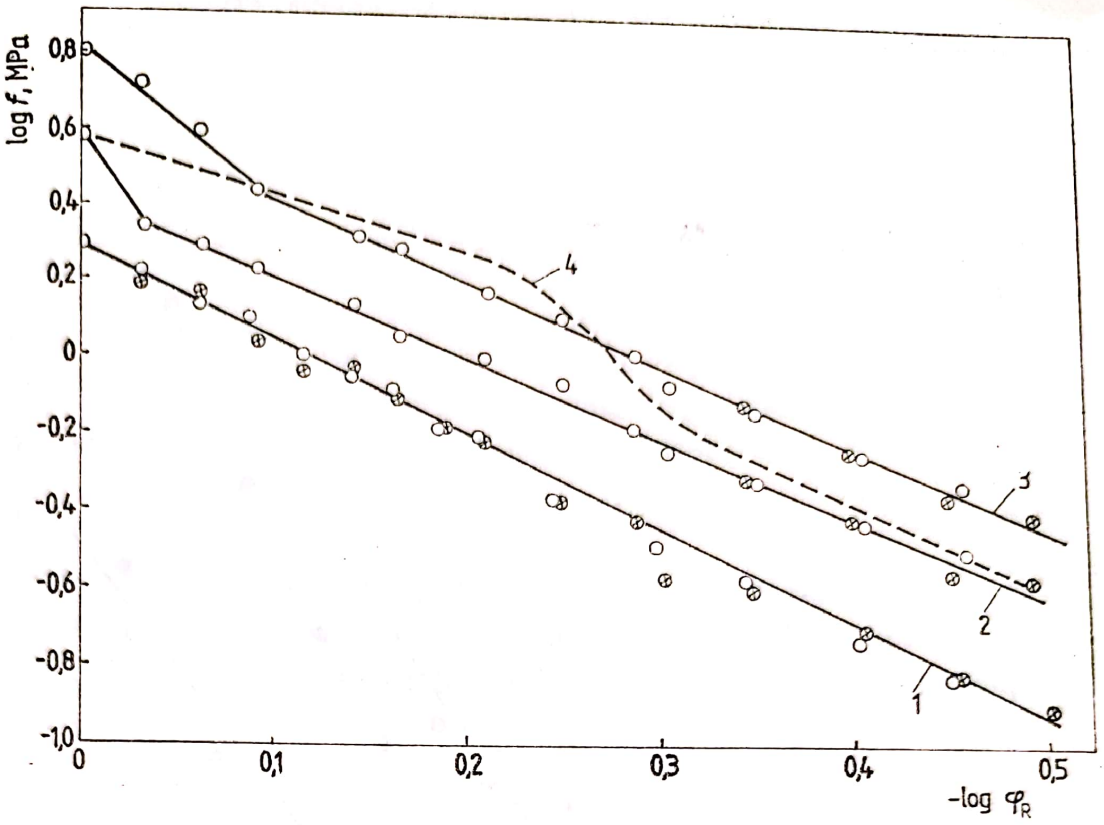


Fig. 13. — Efectul preîntinderii la 80% din alungirea la rupere asupra modulului polimerului L-1.
1 — la $\lambda = 4$ imediat după prima alungire; *2* — la $\lambda = 4$ după prima alungire și 24 ore revenire; *3* — la $\lambda = 6$ după alungire și revenire; *4* — modulul la prima alungire; ○ — ulei I; ⊗ — ulei II.

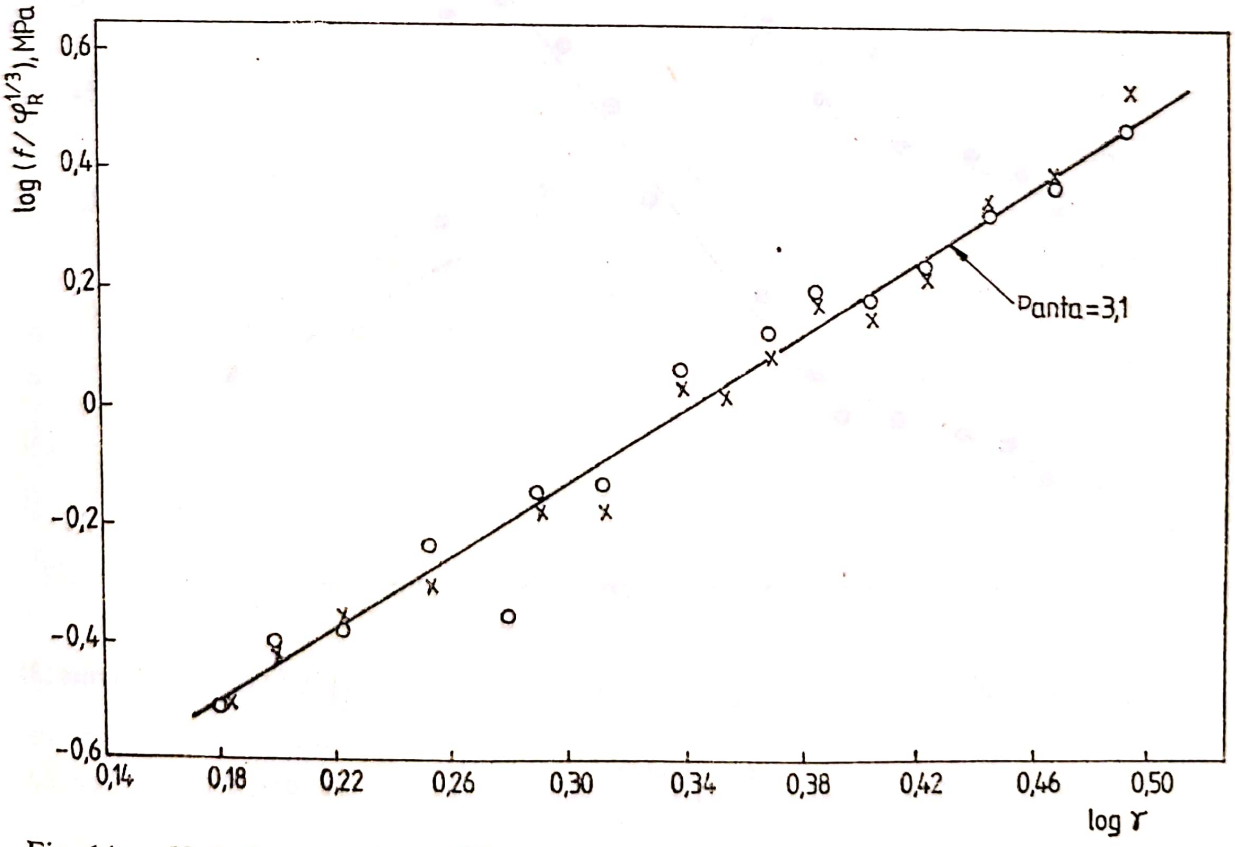


Fig. 14. — Variația raportului $f/\varphi_R^{1/3}$ cu funcția Guth-Smallwood pentru probe de polimer L-1 preîntinse, extinse cu ulei I.
○ — $\lambda = 4$; × — $\lambda = 6$.

Scanned with OKEN Scanner

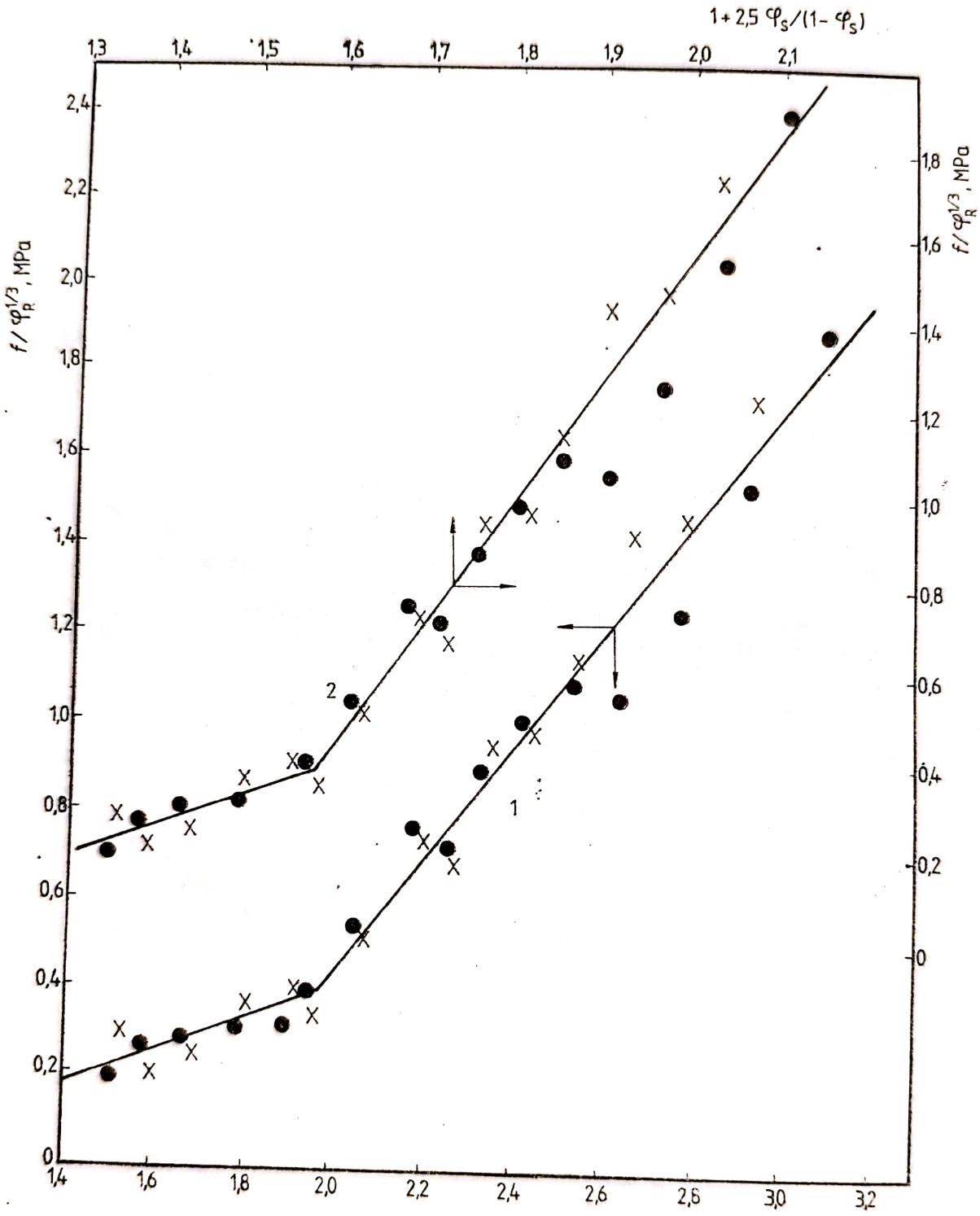


Fig. 15. — Dependența raportului $f/\varphi_R^{1/3}$ de funcția Guth—Smallwood (*1*) și de funcția Kerner (*2*) (probe preîntinse de polimer L-1);
● — ulei I; × — ulei II.

Scanned with OKEN Scanner

elastomer convenţional şarjat şi vulcanizat. În timp, chiar la temperatura camerei, continuitatea fazei vitroase revine într-o oarecare măsură dar diluarea reţelei elastice pare să împiedice refacerea completă.

În diagrama $f/\varphi_R^{1/3} - \gamma$ discontinuitatea întîlnită în prealabil la probele neetirate lipseşte, iar datele experimentale se înscriu pe o dreaptă cu panta 3 (fig. 14).

Un aspect neaşteptat a apărut la încercarea de a trata datele de modul pentru polimerii preîntinşi cu ecuaţia Guth—Smallwood (ecuaţia (1)) sau, conform modelului lui Kerner [37], care pentru cazul unei faze dure dispersate într-o matrice moale continuă cu raportul Poisson de 0,5, devine:

$$E/E_0 = 1 + 2{,}5\varphi_S/(1-\varphi_S). \qquad (7)$$

În ambele cazuri, deşi se obţin pante diferite, se pot identifica schimbări de pante diferite la un conţinut de ulei de 60 phr în polimerul L-1 (vezi fig. 15). Totuşi, prelucrînd datele cu ajutorul ecuaţiei lui Guth se obţine numai o creştere monotonă a lui p/p_0 cu proporţia φ_S (fig. 16).

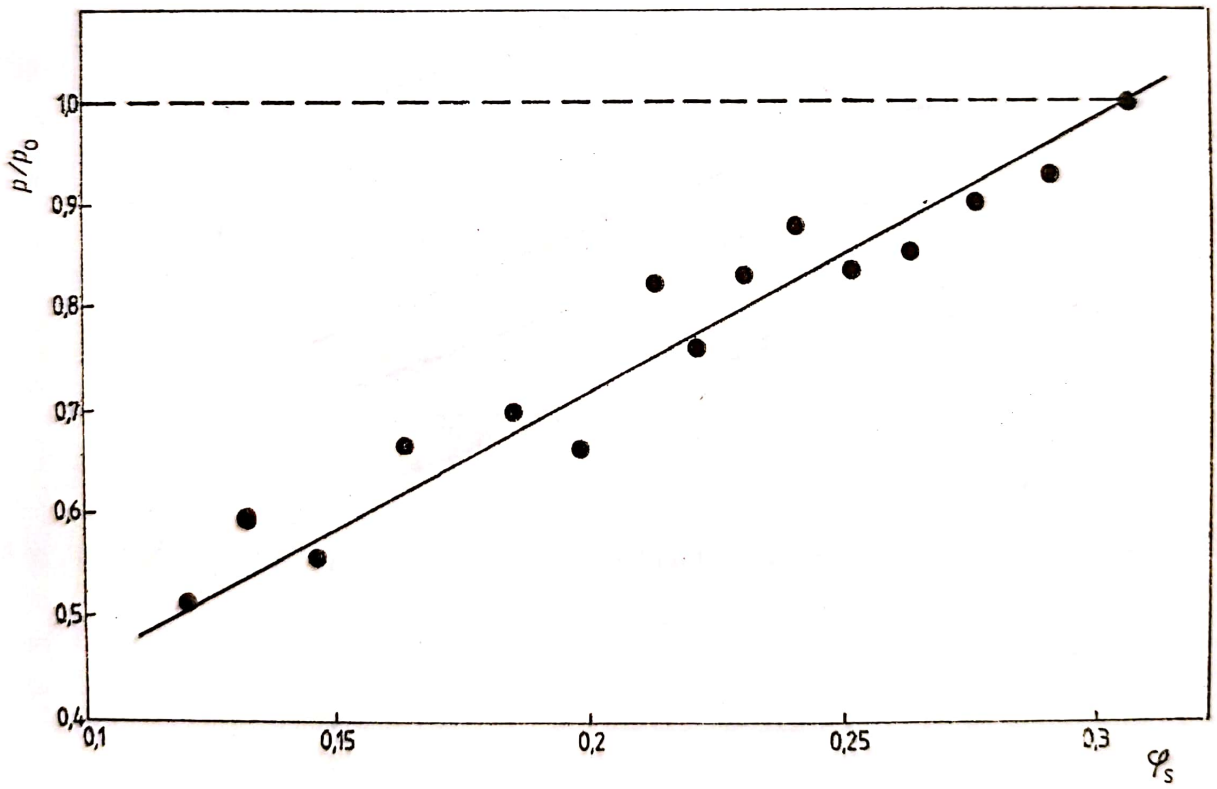


Fig. 16. — Variaţia factorului de formă cu fracţia de volum de polistiren pentru probe preîntinse de polimer L-1 turnate din toluen.

Rezultă că agregatele de domenii devin din ce în ce mai mici şi mai sferice pe măsură ce sistemul este mai diluat. Tranziţia găsită în diagramele Kerner şi Guth— Smallwood se datorează probabil separării uleiului de matrice.

Scanned with OKEN Scanner

Efectul compoziției uleiului

După cum se poate observa din datele prezentate în secțiunile precedente, diferențele între proprietățile mecanice ale probelor de polimer extinse cu cele două tipuri de uleiuri naftenice-parafinice testate nu sînt semnificative. Dimpotrivă, utilizarea uleiului înalt aromatic (ulei III) pentru extinderea bloc-copolimerilor conduce la rezultate surprinzător de diferite.

O primă observație interesantă constă în aceea că modulele bloc-copolimerilor S—B—S extinși cu ulei aromatic sînt mai mari decît era de așteptat, considerînd efectul plastifiant al hidrocarburilor aromatice asupra polistirenului (compatibilitatea ridicată a uleiului aromatic cu PS s-a demonstrat prin datele prezentate în primul paragraf). Astfel, într-o diagramă $f—\varphi_R$ (fig. 17) modulele polimerului L-1 arată o mică scădere la 5 phr, urmată de un palier cu f constant, după care peste 20 phr ulei are loc o scădere cu o pantă similară cu aceea a polimerilor extinși cu uleiuri naftenico-parafinice. La cantități mai ridicate de ulei (120 și 140 phr) se poate observa micșorarea pronunțată a modulului.

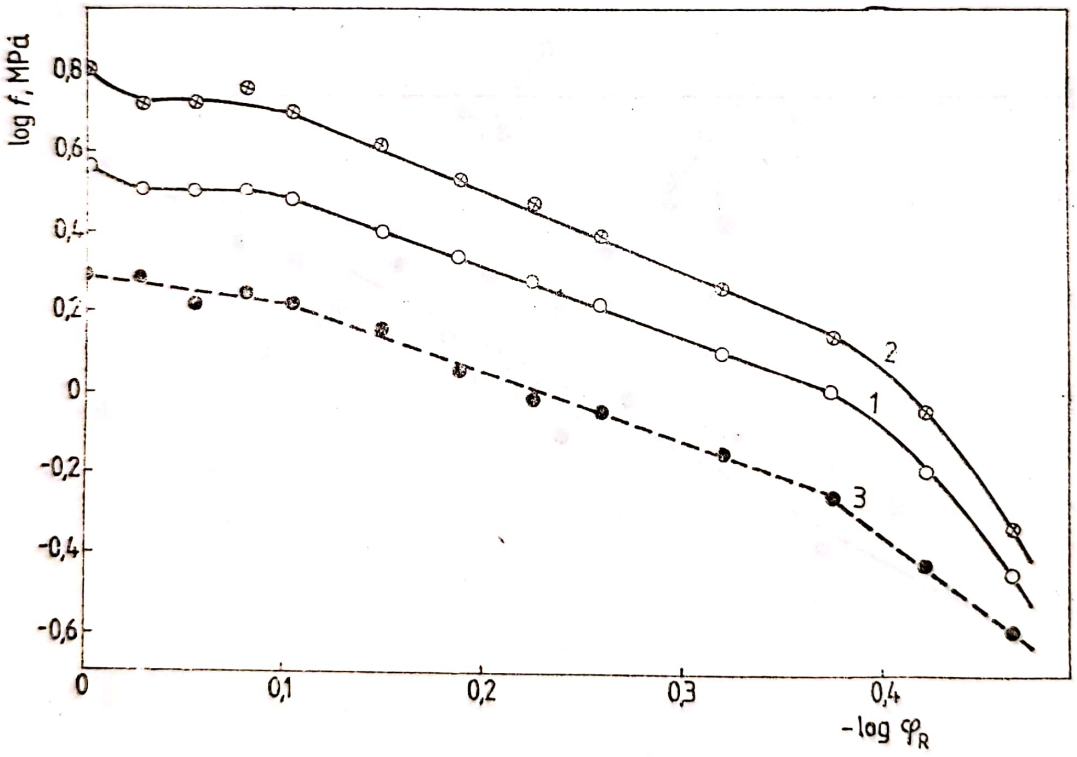


Fig. 17. — Modulul polimerului L-1 extins cu ulei III în funcție de fracția de volum de elastomer din matricea diluată.
1 — $\lambda = 4$; *2* — $\lambda = 6$; *3* — $\lambda = 4$; după preîntindere la $\lambda = 7$.

În diagrama $f/\varphi_R^{1/3} - \gamma$ (fig. 18) porțiunea mijlocie a curbei are o pantă de 5/2, mai mică decît în cazul polimerilor extinși cu uleiuri naftenico-parafinice, dar

Scanned with OKEN Scanner

apropiată de panta găsită pentru probele preîntinse. Comportarea S—B—S extins cu ulei aromatic este determinată probabil de absorbţia mărită de hidrocarburi uleioase în domeniile polistirenice, care conduce la creşterea volumului acestora. Sub 20 phr ulei III acesta compensează practic diluarea polimerului cu ulei şi chiar la cantităţi mai mari de ulei se opune efectului uleiului de extindere.

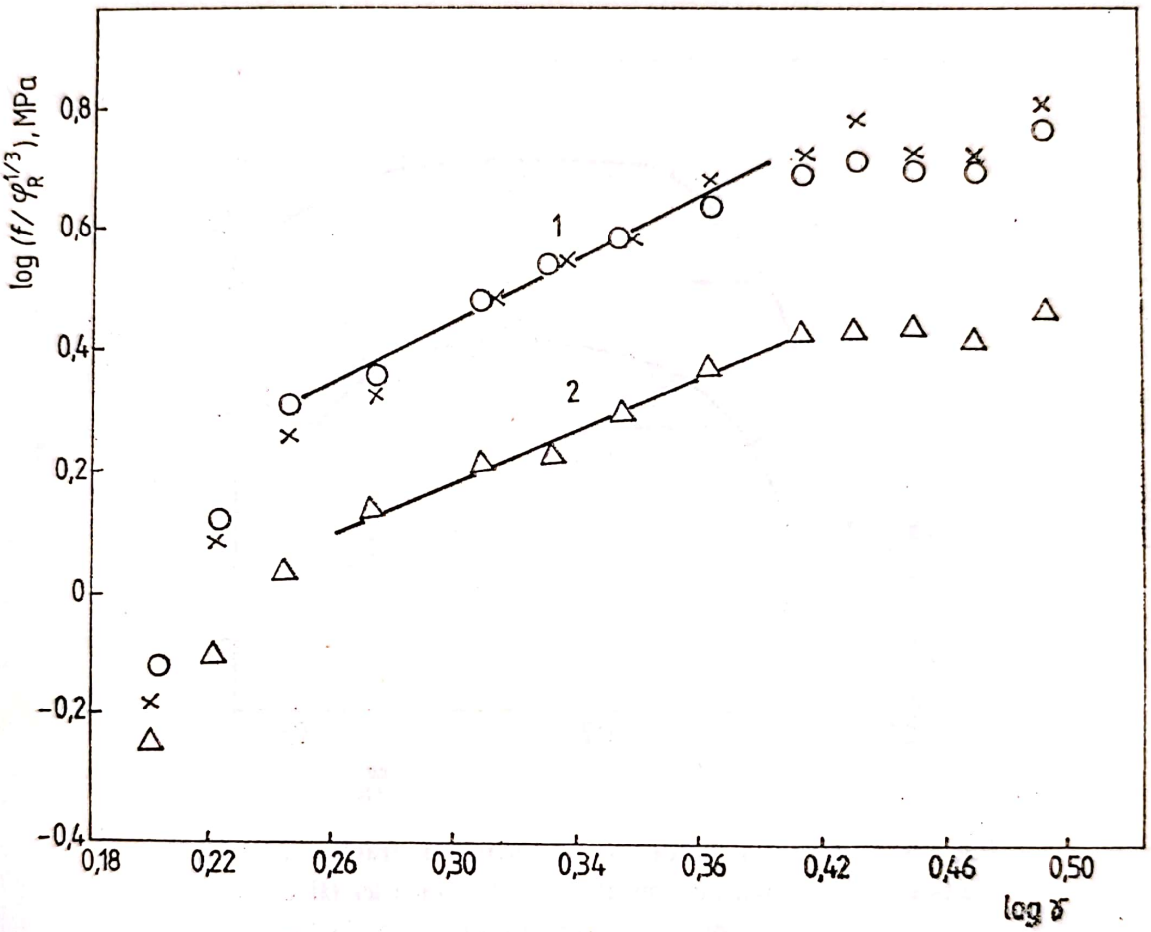


Fig. 18. — Dependenţa raportului $f/\varphi_R^{1/3}$ de funcţia Guth—Smallwood pentru polimerul L-1 extins cu ulei III.
1 — prima tracţiune; *2* — după preîntindere la $\lambda = 7$; ○, △ — $\lambda = 4$; × — $\lambda = 6$.

După o primă întindere la $\lambda = 7$ are loc o tranziţie plastomer-elastomer (vezi curba *3*, fig. 17) dar forma generală a curbei este puţin alterată. Aceasta se poate observa şi la curba 2 din figura 18, cu o formă similară cu cea a diagramelor pentru polimerii supuşi la prima tracţiune a căror porţiune liniară are o pantă similară.

Se poate presupune, că faza continuă polistirenică plastifiată cu ulei se fragmentează uşor sub deformare în tot domeniul de concentraţii de ulei studiat. Această fragmentare este probabil favorizată de prezenţa chiar a unor cantităţi mai mici de ulei aromatic, după cum se poate observa din scăderea modulului la 5 phr

Scanned with OKEN Scanner

cînd efectul de gonflare nu este încă suficient de important. Cel puțin în cazul bloc-copolimerilor extinși cu uleiuri aromatice pare să fie valabil mecanismul sugerat de Leblanc [35] care implică participarea stratului interfazic în formarea superstructurii polistirenice continue; se poate presupune că acest strat este locul principal de gonflare cu ulei și că ruperea fazei vitroase continue se produce de-a lungul limitelor interfază-interfază.

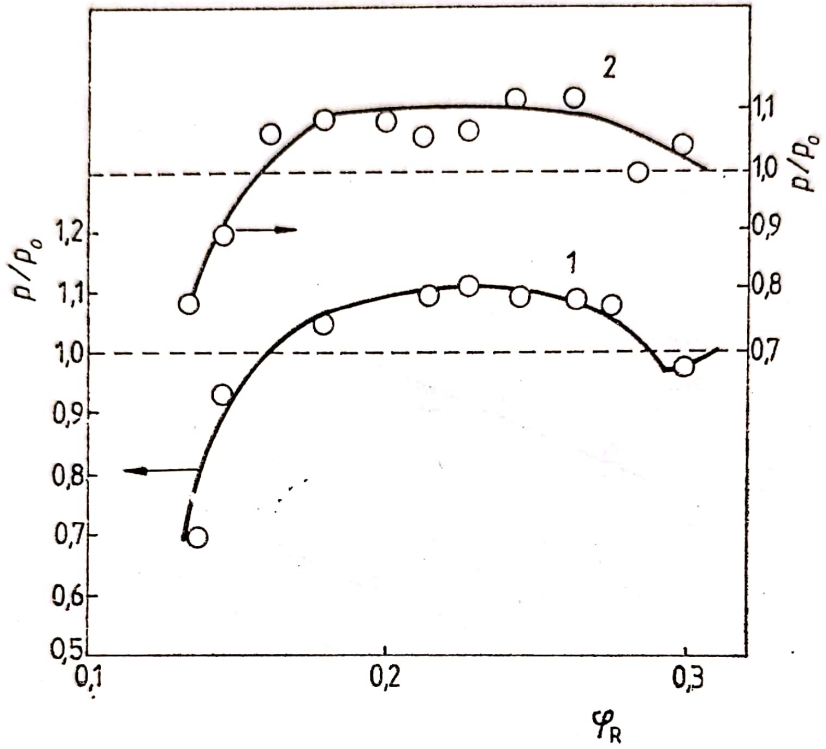


Fig. 19. — Variația factorului de formă cu fracția de volum de polistiren pentru polimerul L-1 extins cu ulei III la $\lambda = 4$. *1* — prima tracțiune; *2* — după preîntindere la $\lambda = 7$.

Dacă presupunerea că sistemul domeniu-strat interfazic (SDSI) este puternic gonflat de ulei este corectă, atunci acest efect ar acționa asupra tranzițiilor morfologice în material, tinzînd să conserve morfologia inițială a probei prin creșterea volumului SDSI. Acest punct de vedere este sprijinit de diagrama bazată pe ecuația (6) (fig. 19) care arată conservarea formei domeniilor (sau mai degrabă SDSI) pînă la 100 phr ulei III. Scăderea abruptă a modulului la cantități de ulei de peste 100 phr trebuie atribuită deci fie pierderii coeziunii domeniilor prin absorbția hidrocarburilor aromatice (cu scăderea corespunzătoare a T_g spre valori apropiate de temperatura camerei), fie unei tranziții morfologice a SDSI la 100 phr ulei $\varphi_S = 0{,}16$. Presupunînd că sub 100 phr morfologia inițială a fost conservată (adică la $\varphi_{S,0} = 0{,}31$), atunci se poate presupune dublarea volumului prin gonflare. Într-adevăr,

Scanned with OKEN Scanner

volumul stratului interfazic este destul de important şi în polimerul neextins: calculele termodinamice ale lui Meier [38] au arătat că stratul interfazic constituie 25% din volumul total al unui bloc-copolimer cu $M_{PS} = M_{PB}$ la o masă moleculară totală de 10^5 g·mol^{-1}.

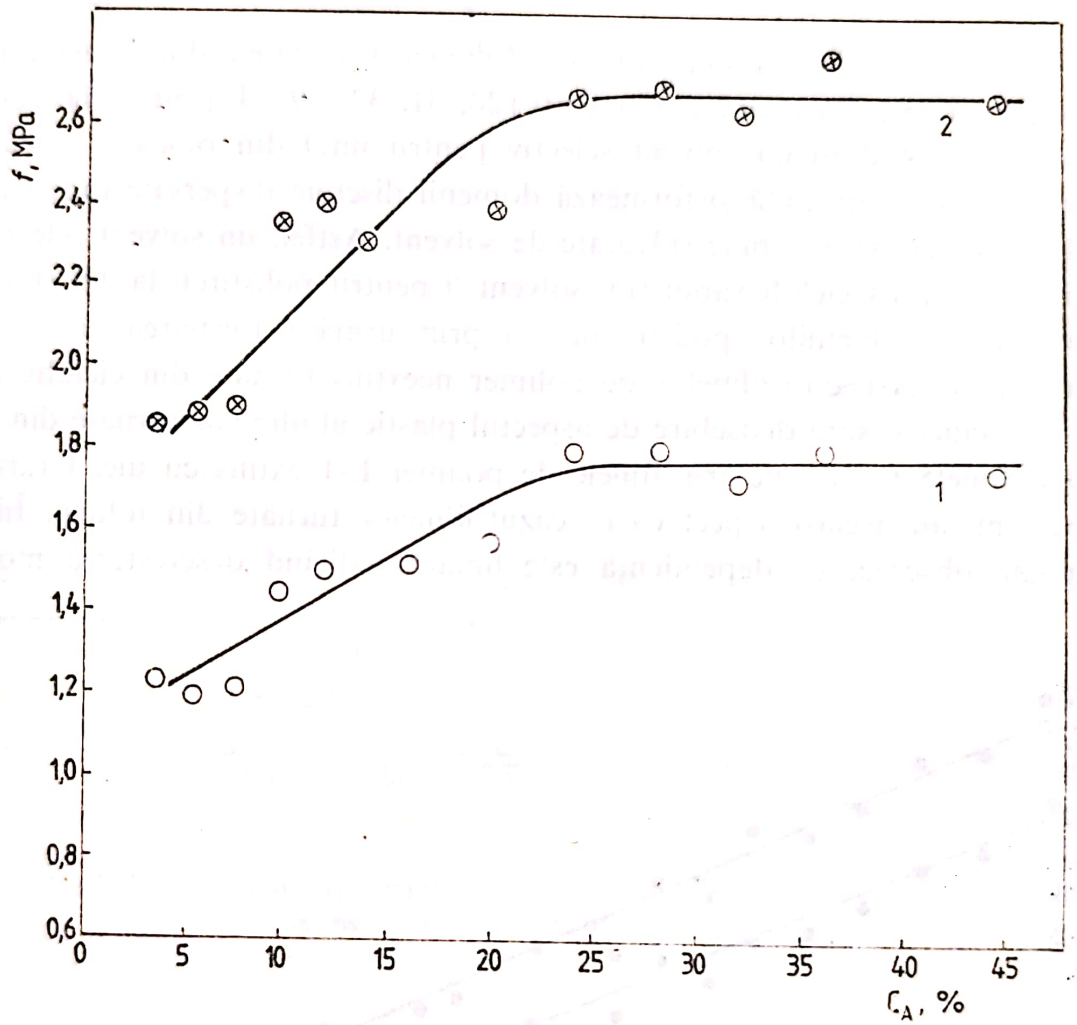


Fig. 20. — Efectul compoziţiei uleiului asupra modulului polimerului L-1 extins cu 50 phr ulei.

$1 - \lambda = 4$; $2 - \lambda = 6$.

Într-un set separat de experienţe s-a măsurat modulul polimerului L-1 extins cu o cantitate constantă de ulei (50 phr) de compoziţie variabilă (amestecuri de ulei I şi ulei III în proporţii diferite). Rezultatele sînt prezentate în figura 20. Se poate observa că pînă la 20% atomi de carbon aromatici în ulei modulul prezintă o creştere continuă, însă la aromaticităţi mai mari ale uleiului efectul se plafonează. Acesta poate fi interpretat prin „saturarea" parţială a SDSI sau cel puţin a miezului

domeniului cu hidrocarburi aromatice. Nivelul de atomi de carbon aromatici la care are loc saturarea corespunde aproximativ cu cantitatea de ulei aromatic la care modulul începe să scadă la probele extinse numai cu ulei III.

Efectul solventului

Efectul marcant al solventului asupra morfologiei și proprietăților filmelor turnate din bloc-copolimeri sau copolimeri grefați [28, 31, 32, 39—45] este bine cunoscut. La filmele turnate dintr-un solvent selectiv pentru unul din blocuri, blocurile cu compoziție diferită precipită și formează domenii discrete dispersate într-o matrice formată din blocurile mai bine solvatate de solvent. Astfel, un solvent selectiv pentru polibutadienă ca ciclohexanul (un solvent θ pentru polistiren la 34,5°C) inhibă interconexiunea domeniilor polistirenice și prin urmare formarea unei faze vitroase continue. Aspectul filmelor de polimer neextins turnate din ciclohexan este moale și cauciucos, spre deosebire de aspectul plastic al filmelor turnate din toluen.

Diagramele $f - \varphi_S$ pentru filmele de polimer L-1 extins cu ulei I turnat din ciclohexan nu au același aspect ca în cazul filmelor turnate din toluen. În figura 21 se poate observa, că dependența este liniară indicînd descreșterea monotonă

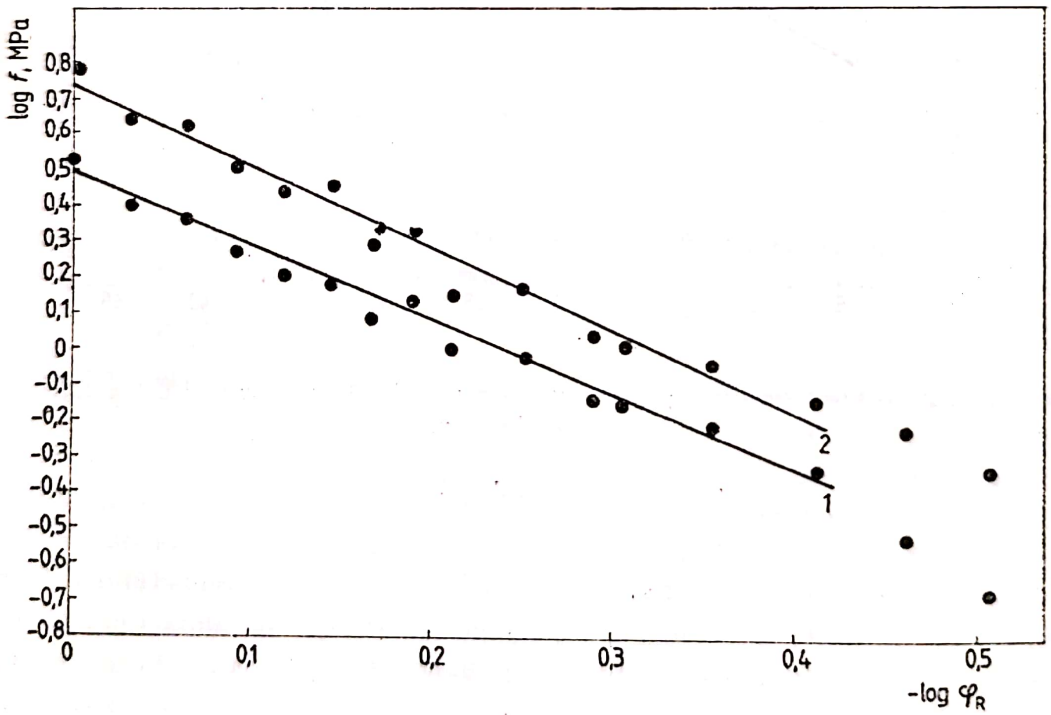


Fig. 21. — Dependența modulului de cantitatea de ulei pentru probe din polimerul L-1 extins cu ulei I turnate din ciclohexan.
1 — $\lambda = 4$; *2* — $\lambda = 6$.

a modulului cu cantitatea de ulei de extindere atît pentru $\lambda = 4$ cît şi la $\lambda = 6$. În diagrama care redă variaţia lui $f/\varphi_R^{1/3}$ funcţie de γ (fig. 22) punctele experimentale se aşază de asemenea pe o dreaptă cu panta $= 3$. Prin urmare se poate emite ipoteza, că în seriile de filme turnate din ciclohexan nu au loc tranziţii morfologice. În schimb, probabil, are loc trecerea gradată de la agregate afînate la sfere izolate de polistiren.

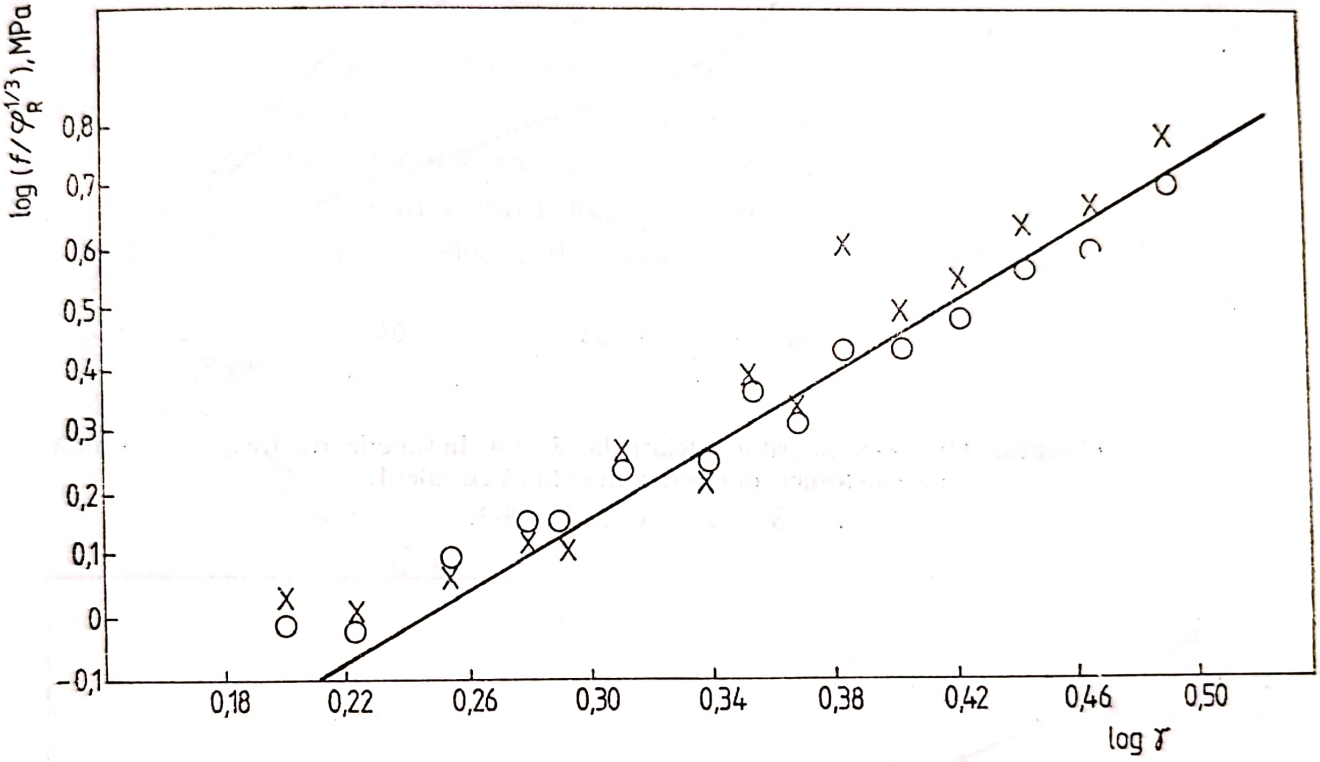


Fig. 22. — Variaţia raportului f/φ_R cu funcţia Guth —Smallwood pentru probe din polimerul L-1 extins cu ulei I turnate din ciclohexan.
○ — $\lambda = 4$; × — $\lambda = 6$.

Modulul bloc-copolimerilor stelaţi

Efectul cantităţii de ulei asupra modulului bloc-copolimerilor stelaţi este surprinzător de diferit de cel întîlnit la bloc-copolimerii S—B—S. Acest fapt este ilustrat în diagramele din figurile 23 şi 24.

Se poate observa, că dependenţa lui f de φ_R este mai complicată decît pentru S—B—S; pentru toate valorile $\varphi_{S,0}$ se înregistrează o descreştere iniţială a lui f cu cantitatea de ulei, urmată de un palier sau chiar o creştere a modulului la cantităţi medii de ulei de extindere. La cantităţi mai mari de ulei are loc micşorarea generală a modulului. Numai în cazul polimerului S-1, care are valoarea cea mai mică a lui $\varphi_{S,0}$, dependenţa $f - \varphi_R$ se apropie de aceea a polimerului S—B—S.

Scanned with OKEN Scanner

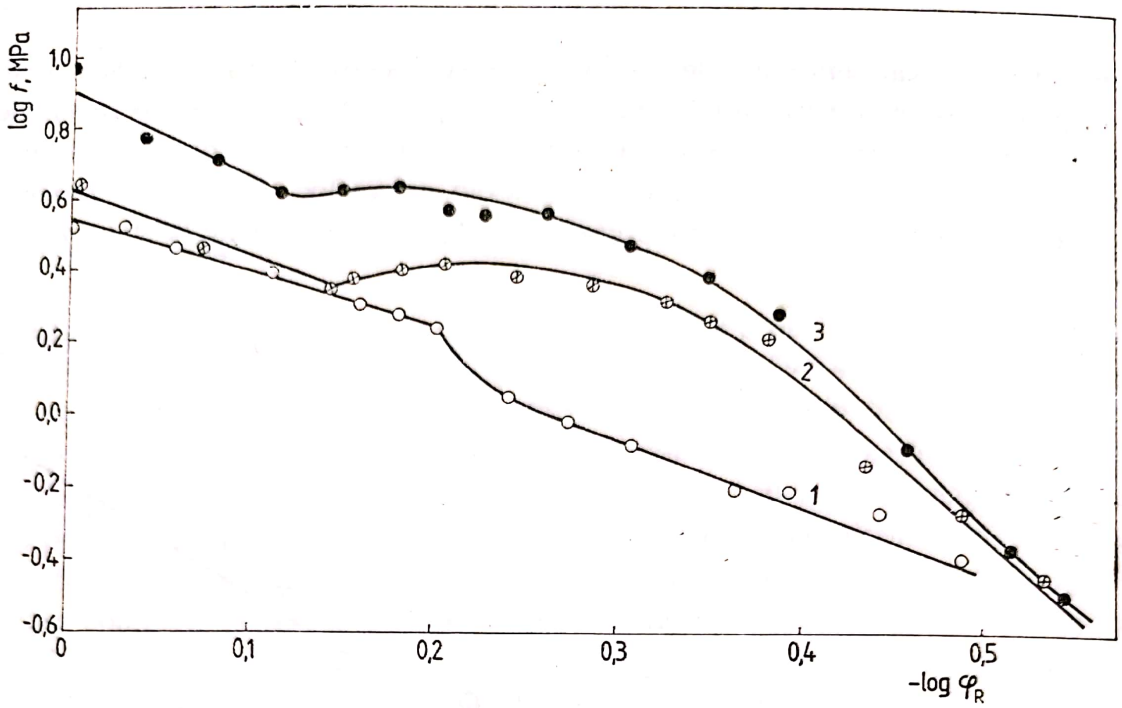


Fig. 23. — Modulul bloc-copolimerilor stelați la $\lambda = 4$ în funcție de fracția de volum de elastomer din matricea extinsă cu ulei I.

1 — S-1; *2* — S-2; *3* — S-3.

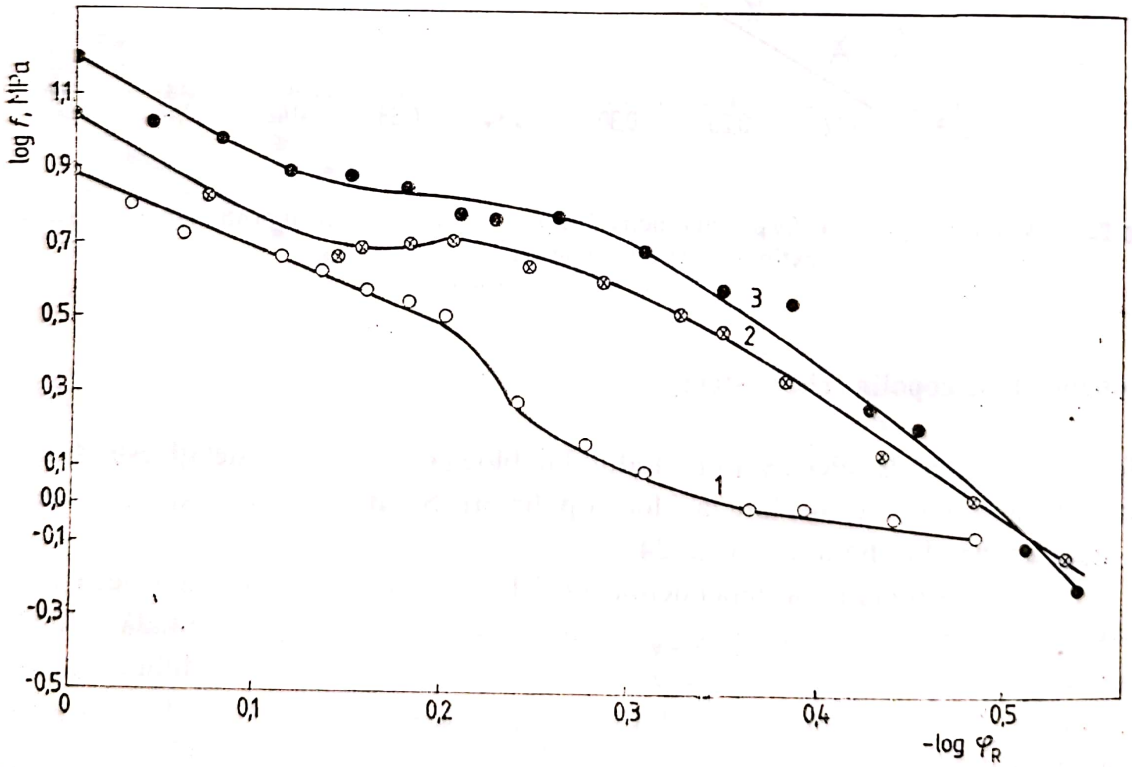


Fig. 24. — Modulul bloc-copolimerilor stelați la $\lambda = 6$ în funcție de fracția de volum de elastomer din matricea extinsă cu ulei I.

1 — S-1; *2* — S-2; *3* — S-3.

Scanned with OKEN Scanner

În mod surprinzător, tranziția de la panta inițială descendentă a lui f la palier pare să depindă numai de φ_R, cel puțin în cazul polimerilor bogați în stiren. O interpretare posibilă a acestui fapt constă în aceea că, în cazul bloc-copolimerilor stelați factorul care controlează tranziția morfologică, care se presupune că are loc, este mai degrabă concentrația de ulei din matricea elastomeră decît fracția de volum de domenii polistirenice. Studiile privind morfologia bloc-copolimerilor stelați [31, 46, 47] au arătat că regularitatea domeniilor este mai accentuată decît în cazul corespondenților lor liniari cu compoziție chimică similară, aceasta fiind consecința separării mai bune a fazelor. Formele domeniilor de bază sînt aceleași, exceptînd bloc-copolimerii stelați cu un număr de brațe în cazul cărora au fost identificate domenii aranjate regulat dar deformate, cu o formă caracteristică de seceră [31]. Se poate presupune că tranzițiile morfologice sînt mai accentuate în cazul bloc-copolimerilor stelați, prin urmare efectul de „asistare" al uleiului va fi mult mai marcant.

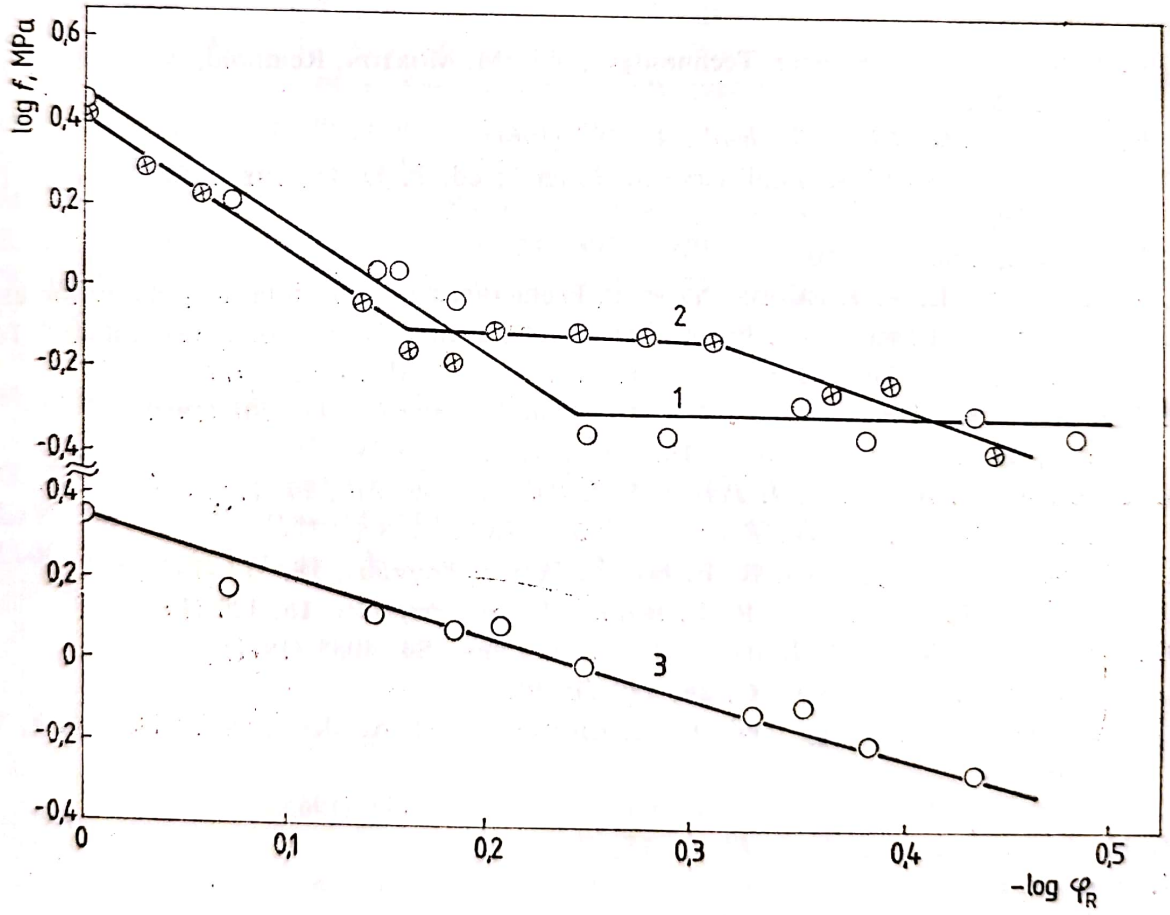


Fig. 25. — Efectul preîntinderii asupra bloc-copolimerilor stelați.
1 — S-1 după preîntindere la $\lambda=7$; *2* — S-2 după preîntindere la $\lambda=7$; *3* — S-1 după preîntindere la 80% din alungirea la rupere.

De asemenea, se poate ca datorită densității mai ridicate a rețelei elastice la bloc-copolimerii stelați (rezultată din prezența unui contact fix în blocul elastomeric al fiecărei macromolecule), concentrația locală de ulei la interfața domeniu/matrice

Scanned with OKEN Scanner

este mai mare sub tensiune decît la bloc-copolimerii S—B—S la aceeași concentrație globală de ulei în matricea elastomeră.

Efectul preîntinderii asupra modulului bloc-copolimerilor stelați este ilustrat în figura 25. În cazul S—B—S, imediat după o primă alungire la 80% din alungirea la rupere, aspectul curbei inițiale $f - \varphi_R$ se pierde (curba *3*). Dacă polimerul este supus unei prime alungiri la $\lambda = 7$, atunci modulul măsurat la $\lambda = 4$ (curbele *1* și *2*) prezintă o scădere inițială urmată de un palier. Prin urmare, distrugerea structurii inițiale a materialului este incompletă la $\lambda = 7$ și, datorită descreșterii modulului matricei, tensiunile exercitate asupra domeniilor se micșorează, iar morfologia inițială este mai puțin alterată cu creșterea cantității de ulei.

BIBLIOGRAFIE

1. F. M. McMillan, în ,,Rubber Technology", ed. M. Morton, Reinhold, New York, 1959, p. 151.
2. E. B. Storey, *Rubb. Chem. Technol.*, **4**, 1402 (1961).
3. C. Paton, în ,,Plasticisers, Stabilisers and Fillers", ed. P. D. Ritchie, Iliffe, London, 1972, p. 39.
4. J. M. Heaps, ibid., p. 50.
5. E. A. Lazurin, L. V. Kosmodem'yanskii, Prelucrarea și proprietățile polimerilor extinși cu ulei (lb. rusă) Ser. Prom. Sint. Kaut., Tsentr. Nauch.-Issl. Inst. Inform. Tekh.-Ekon. Issl. Neftepererab. Neftekhim. Prom., Moscova, 1979.
6. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, *Materiale plastice*, **17**, 201 (1980).
7. A. Rudin, D. Burgin, *Polymer*, **16**, 291 (1975).
8. G. Kraus, K. W. Rollman, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1133 (1976).
9. J. K. Gillham, R. F. Boyer, *Polym. Preprints*, **18**, *2*, 468 (1977).
10. P. L. Kumler, S. E. Keinath, R. F. Boyer, *Polym. Preprints*, **18**, 313 (1977).
11. S. E. Keinath, P. L. Kumler, R. F. Boyer, *Polym. Preprints*, **16**, 120 (1975).
12. D. C. Douglass, V. J. Mc Brierty. *J. Chem. Phys.*, **54**, 4085 (1971).
13. R. F. Fedors, *J. Polym. Sci.*, **C**, **26**, 189 (1969).
14. R. S. Rivlin, în ,,Rheology", ed. F. R. Eirich, vol. 1, Academic Press, New York, 1956, p. 351.
15. L. Mullins, N. R. Tobin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2993 (1965).
16. H. M. Smallwood, *J. Appl. Phys.*, **15**, 758 (1944).
17. G. Holden, E. T. Bishop, N. R. Legge, *J. Polym. Sci.*, **C**, **26**, 37 (1969).
18. W. J. Leonard, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **54**, 237 (1976).
19. S. M. Gumbrell, L. Mullins, R. S. Rivlin, *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1945 (1953).
20. P. J. Flory, A. Ciferri, C. A. J. Hoeve, *J. Polym. Sci.*, **45**, 235 (1960).
21. P. J. Flory, Y.-I. Tatara, *J. Polym. Sci. Polym., Phys. Ed.*, **13**, 683 (1974).
22. M. Shen, în ,,Science and Technology of Rubber", ed. F. R. Eirich, Academic Press, New York, 1978, p. 155.
23. E. Guth, ,,Proc. 2nd Rubber Technol. Conf.", London, 1948, p. 353.

Scanned with OKEN Scanner

24. R. F. Fedors, în „The Stereo Rubbers", ed. W. M. Saltman, Wiley, New York, 1977, p. 679,
25. G. E. Molau, în „Block Copolymers", ed. S. L. Aggarwal, Plenum Press, New York, 1970, p. 102.
26. A. E. Skoulios, în „Block and Graft Copolymers", ed. J. J. Burke, V. Weiss, Syracuse Univ. Press, Syracuse N. Y., 1973, p. 121.
27. D. J. Meier, ibid., p. 105.
28. T. Uchida, T. Soen, T. Inoue, H. Kawai, *J. Polym. Sci.*, A-2, *10*, 101 (1972).
29. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, I. Cerchez, P. Ghioca, G. Benescu, M. Tănăsescu, în: E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, București, 1981, p. 225.
30. R. Ohlinger, F. Bandermann, *Makromol. Chem.*, **181**, 1935 (1980).
31. S. L. Aggarwal, *Polymer*, **17**, 938 (1976).
32. J. F. Beecher, L. Marker, R. S. Bradford, S. L. Aggarwal, *J.Polym. Sci.* **C**, **26**, 117, (1969).
33. M. Morton, J. E. Mc Grath, P. C. Juliano, *J. Polym. Sci.*, **C. 26**, 99 (1969).
34. E. Pedemonte, G. Dondero, G. C. Alfonso, F. de Candia, *Polymer*, **16**, 531 (1975).
35. J. L. Leblanc, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2419 (1977).
36. T. Kotaka, T. Miki, K. Arai, *J. Makromol. Sci.-Phys.*, B **17**, 303 (1980).
37. E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), **69B**, 808 (1956).
38. D. J. Meier, *Polym. Preprints*, 15, 171 (1974).
39. F. M. Merrett, *J. Polym. Sci.*, **24**, 467 (1957).
40. M. Shen, E. H. Cirlin, D. H. Kaelble, *Polym. Preprints*, **11**, 686 (1970).
41. E. F. Bradford, *Polym. Preprints*, **11**, 392 (1970).
42. N. K. Kalfoglou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 2673 (1979).
43. H. Kawai, T. Soen, T. Inoue, T. Ono, T. Uchida, *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, **33**, 383 (1971).
44. M. Morton, L. J. Fetters, F. C. Schwab, C. R. Strauss, R. F. Kammereck, „4th Internat. Synth. Rubber Symp", London, 3, 70, 1969.
45. G. S. Fielding-Russell, *Rubb. Chem. Technol.*, **45**, 252 (1972).
46. L.-K. Bi, L. J. Fetters, M. Morton, *Pol. Preprints*, **15**, 157 (1974).
47. L.-K. Bi, L. J. Fetters, *Macromolecules*, **8**, 90 (1975).

Scanned with OKEN Scanner

BLOC-COPOLIMERI CU REȚELE DILUATE. DURITATEA BLOC-COPOLIMERILOR BUTADIEN-STIRENICI EXTINȘI CU ULEI *)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA,
RODICA STANCU, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN

Duritatea se definește ca rezistența opusă de un material elastic unei deformări produse prin apăsarea unui dorn de o formă standardizată, cu o anumită forță. Se obișnuiește ca duritatea să fie considerată ca o măsură a modulului elastic, E [1], deși deformările implicate în procesul de măsurare sînt mai complicate. Între modulul de forfecare (G) și scările de duritate uzuale există o corelație neliniară [2, 3]. Totuși, pentru că măsurătorile au fost efectuate pe epruvete nestandardizate, am evitat în lucrarea de față să interpretăm datele de duritate în funcție de G sau E. Totuși, studiul durității poate oferi o imagine destul de exactă, deși calitativă, privind comportarea mecanică a materialelor la deformări mici. Scopul acestei lucrări a fost de a investiga efectul extinderii cu ulei asupra durității bloc-copolimerilor butadien-stirenici liniari și stelați.

Tribloc-copolimerii liniari (L), S—B—S, au fost sintetizați prin introducerea secvențială a monomerilor, aplicînd un procedeu de polimerizare anionică în trei trepte în toluen, utilizînd drept catalizator n-butil-litiu. Inițierea stirenului s-a accelerat prin modificarea catalizatorului cu difenileter (DPE) la raportul molar DPE: n-BuLi = 2:1. Bloc-copolimerii stelați (S), $(S—B—)_4$, s-au obținut prin cuplarea diblocurilor butadien-stirenice active (S—B—Li) cu un agent de cuplare tetrafuncțional ($SiCl_4$). Polimerii au fost stabilizați cu 0,8% 2,6-bis-terț-butil-*p*-cresol, apoi au fost separați din soluție prin antrenarea solventului cu abur și apă fierbinte. Proprietățile polimerilor sînt prezentate în tabelul 1.

Cantități cîntărite de polimer au fost redizolvate în toluen, apoi, în aceste soluții s-au adăugat cantități cunoscute de ulei de extindere. Proprietățile uleiurilor utilizate sînt date în tabelul 2. Două uleiuri au fost parafinice-naftenice (uleiurile I și II), iar cel de-al treilea ulei, înalt aromatic.

*) Lucrare în curs de publicare în *Rev. Roumaine Chim.*

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Proprietățile bloc-copolimerilor

Polimer	Structură	Conținut de stiren, % greutate	Masă moleculară ($\overline{M}_n$), g·mol^{-1}		
			Total	$\overline{M}_B$	$\overline{M}_S$
L-1	liniar	34,5	123 200	80 000	21 200
L-2	liniar	27,8	78 500	57 100	10 700
L-3	liniar	40,3	98 000	58 600	19 700
S-1	stelat	42,7	120 000	68 800	12 800
S-2	stelat	30,7	141 400	98 200	10 800

Din soluțiile omogene, prin turnare centrifugală (procedeu descris într-o lucrare anterioară [4]), s-au obținut filme de polimer de 0,8 mm grosime. Duritatea s-a măsurat pe probe formate din straturi suprapuse de peliculă de polimer avînd o grosime totală de 6—8 mm, în conformitate cu ISO R-868 cu un durometru Zwick cu sarcină statică Model 7206 la 25° în gama Shore A. Straturile de cauciuc au prezentat o autoadeziune suficientă chiar pentru elastomerul neextins, datorită suprafețelor netede realizate prin turnarea centrifugală a filmelor de polimer. S-a evitat includerea bulelor de aer, astfel încît epruveta formată din mai multe straturi s-a comportat ca un material compact.

Tabelul 2

Proprietățile uleiurilor de extindere

Proprietatea	Ulei I	Ulei II	Ulei III
Culoare	incolor	gălbui	negru
Densitate la 25°, kg·m^{-3}	866,5	897,1	1009,6
Indice de refracție la 25°	1,4740	1,4929	1,5785
Masă moleculară medie, g·mol^{-1}	418	450	
Viscozitate cinematică la 37,8°, m^2·h^{-1}	0,134	0,432	
Viscozitate Saybolt la 100°, °Saybolt			118
Compoziție structurală *)			
C aromatic, % gr.	3,5	7	45
C naftenic, % gr.	29,9	38	21
C parafinic, % gr.	66,6	55	34

*) Calculată din n_D, densitate și masă moleculară.

Duritatea tribloc-copolimerilor

Efectul conținutului de ulei de extindere

Considerînd ca o măsură a diluării rețelei fracția de volum de cauciuc din matricea extinsă cu ulei [5], φ_R, calculată pe baza supoziției rezonabile (cel puțin

Scanned with OKEN Scanner

pentru uleiurile naftenice-parafinice) că uleiul este compatibil numai cu faza polidienică [5], se poate observa din figura 1 (în care sînt reprezentate datele pentru filmele de tribloc-copolimeri S—B—S turnate în toluen, extinse cu uleiuri naftenice-parafinice în funcție de φ_R) că, după o scădere inițial lentă a durității cu conținutul

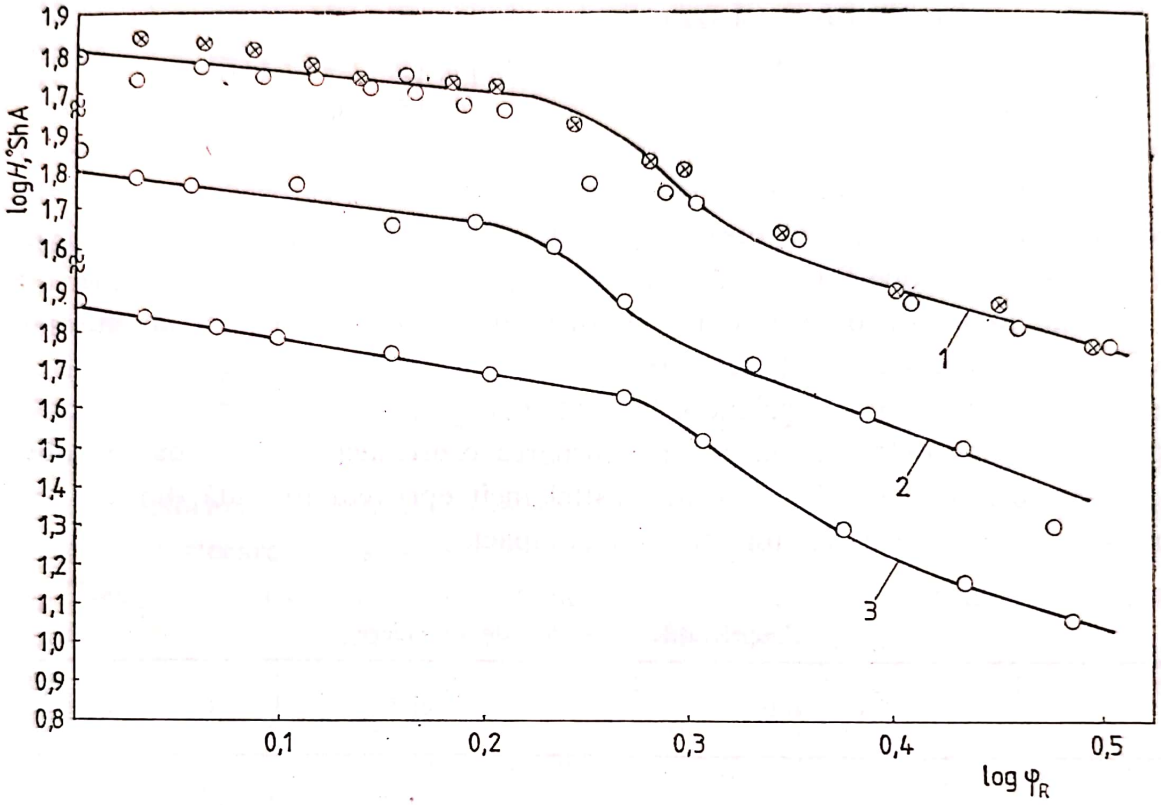


Fig. 1. — Duritatea bloc-copolimerilor liniari în funcție de fracția de volum de elastomer din matricea diluată cu ulei.
○ — ulei I; ⊗ — ulei II.
1 — L-1; *2* — L-2; *3* — L-3.

de ulei, urmează un interval de tranziție, după care duritatea scade rapid cu creșterea conținutului de ulei de extindere. Apariția tranziției depinde de compoziția polimerului de bază.

Cu scopul de a obține o corelație cantitativă între duritate, cantitatea de ulei de extindere și compoziția polimerului de bază, datele au fost prelucrate într-un mod similar datelor de modul [5]. Studiile noastre anterioare au arătat că modulul corespunzător deformațiilor mari (f) la bloc-copolimerii S—B—S— extinși cu ulei este dat de următoarea ecuație:

$$f = (C_1' + C_2'/\lambda)\,(\lambda - 1/\lambda^2)\,\varphi_R^{1/3}(\varphi_{S,0}^{-1/2}\ \gamma)^n, \qquad (1)$$

unde λ este raportul de extensie, $\varphi_{S,0}$ fracția de volum de domenii polistirenice din polimerul de bază, iar C_1' și C_2' constante. Funcția Guth—Smallwood, γ, este definită ca [6]:

$$\gamma \equiv E/E_0 = 1 + 2{,}5\varphi_S + 14{,}1\,\varphi_S^2,$$

unde E este modulul de elasticitate al materialului, E_0 modulul de elasticitate al matricei, iar φ_S fracția de volum a domeniilor polistirenice din materialul extins cu ulei. Exponentul n din ecuația (1) are valoarea 4/3 pentru $\varphi_{S,0}^{-1/2} > 3{,}7$ și 4 pentru $\varphi_{S,0}^{-1/2} < 3{,}4$.

Prin analogie și făcînd aceleași presupuneri, s-a testat valabilitatea unui model similar pentru duritate (H):

$$H = H_0\,\varphi_R^{1/3}\,(\varphi_{S,0}^{a}\;\gamma)^n, \tag{2}$$

unde H_0, a și n sînt constante.

În diagrama $\log(H/\varphi_R^{1/3}) - \log\gamma$ s-a realizat o bună suprapunere a curbelor pentru polimerii cu compoziții inițiale diferite, printr-o deplasare orizontală corespunzătoare valorii de —0,6 pentru exponentul a din ecuația (2), care este, în valoare absolută, puțin mai mare decît cea găsită pentru modul. Utilizînd această valoare toate datele de duritate pentru tribloc-copolimerii liniari extinși cu uleiul I pot fi reprezentate într-o diagramă $\log(H/\varphi_R^{1/3}) - \log(\varphi_{S,0}^{-0,6}\gamma)$ obținînd curba compusă din figura 2.

Se poate observa, că are loc o tranziție pronunțată la $\varphi_{S,0}^{-0,6}\gamma = 4{,}3$ adică, pentru polimerul L-1 cu $\varphi_{S,0} = 0{,}308$, la $\varphi_{S,crit} = 0{,}20$, aceeași valoare cu aceea găsită pentru datele de modul [5]. Pantele celor două drepte dau pentru exponentul n valoarea de 3/4 pentru $\varphi_{S,0}^{-0,6}\gamma > 4{,}3$ și 4 pentru $\varphi_{S,0}^{-0,6}\,\gamma < 4{,}3$. Din ordonatele la origine pentru H_0 s-au obținut valorile 17,3°ShA și respectiv 0,15°ShA. În timp ce panta curbei compuse este, la diluții mari, egală cu aceea a curbei modulelor (vezi figura 6 din ref. [5]) (ceea ce poate fi surprinzător ținînd cont că se consideră că între f și H nu există o corelație liniară), la diluții mici panta este mai mică. Aceste observații întăresc concluziile trase anterior la analiza datelor de modul. Într-adevăr, cea mai probabilă explicație a comportării filmelor de bloc-copolimeri extinși cu ulei turnate din toluen, constă într-o tranziție morfologică indusă de scăderea fracției de volum a fazei vitroase, de la o fază polistirenică mai mult sau mai puțin continuă (rezultată prin contopirea domeniilor vitroase pe distanțe semnificativ mai mari decît lungimea lor caracteristică) spre domenii polistirenice izolate (probabil sferice), într-o matrice polibutadienică continuă diluată cu ulei. Se pare că

Scanned with OKEN Scanner

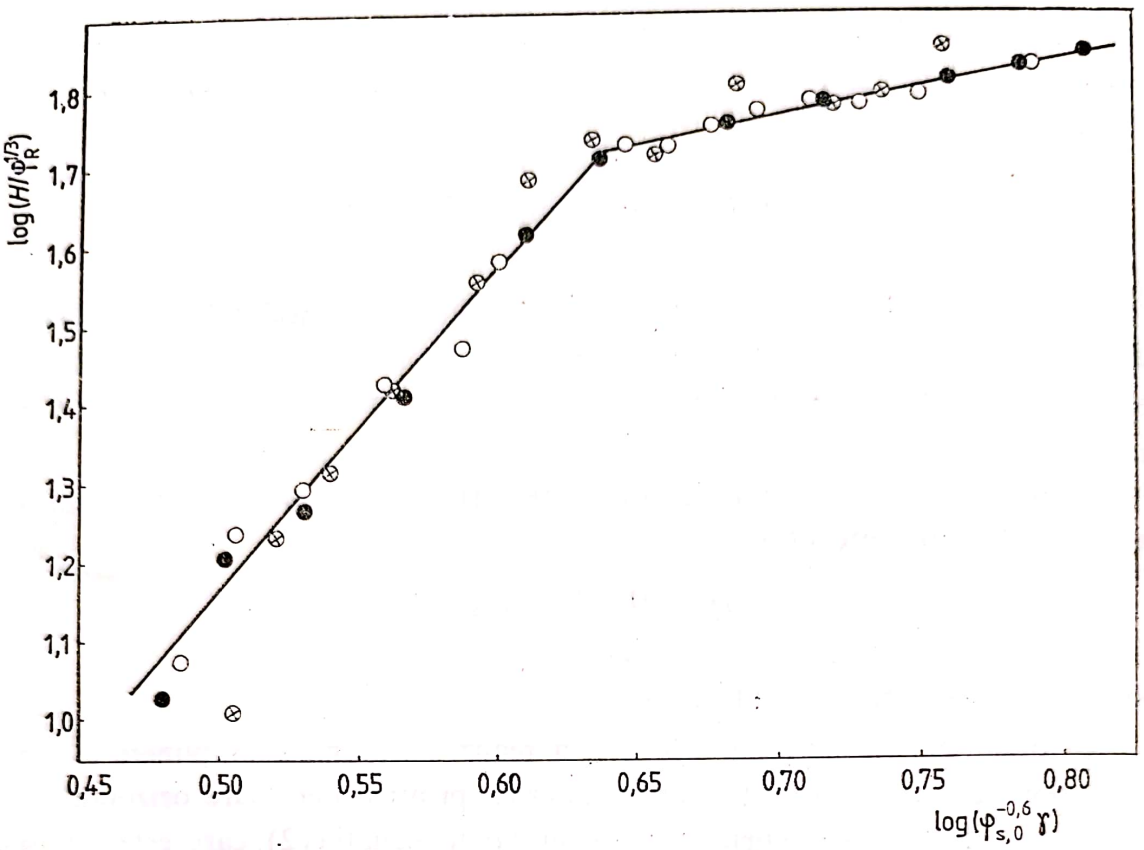


Fig. 2. — Curbă compusă pentru dependența durității de compoziția polimerului de bază și funcția Guth—Smallwood.

○ — L-1; ⊗ — L-2; ● — L-3.

această tranziție este asistată de separarea uleiului de matrice la concentrații mai mari decît valoarea de echilibru [5].

Spre deosebire de testarea la deformări mari, care este însoțită de o rupere masivă a fazei continue polistirenice, la deformările mici implicate în determinarea durității, morfologia inițială a filmelor de polimeri obținute prin turnare centrifugală rămîne în mare măsură neschimbată. Acest fapt explică valoarea mai mică a exponentului n din ecuația de duritate (2) în comparație cu ecuația de modul (1) la $\varphi_{s,0}^{-0,6}\gamma > 4{,}3$. La concentrații mai mari de ulei, cînd domeniile sînt izolate, comportarea sistemului de bloc-copolimer diluat este guvernată numai de proprietățile matricei extinse și de fracția de volum de polistiren, prin urmare este de așteptat să se obțină un răspuns similar pentru testarea la tracțiune și duritate.

Efectul compoziției uleiului

Dacă datele pentru filmele turnate din toluen obținute din polimerul L-1 extins cu proporții variabile de uleiuri de compoziții diferite (uleiurile II și III care conțin cantități mai mari de hidrocarburi aromatice) sînt tratate în mod similar

Scanned with OKEN Scanner

(fig. 3), în cazul uleiului I comportarea este diferită. Aspectul cel mai frapant al diagramei constă în creşterea durităţii la concentraţii mici de ulei (fig. 3, vezi şi curba *1* din fig. 1).

Studii anterioare [5] au confirmat creşterea compatibilităţii polistirenului cu conţinutul de hidrocarburi aromatice. Ca şi în cazul testelor de tracţiune, efectul

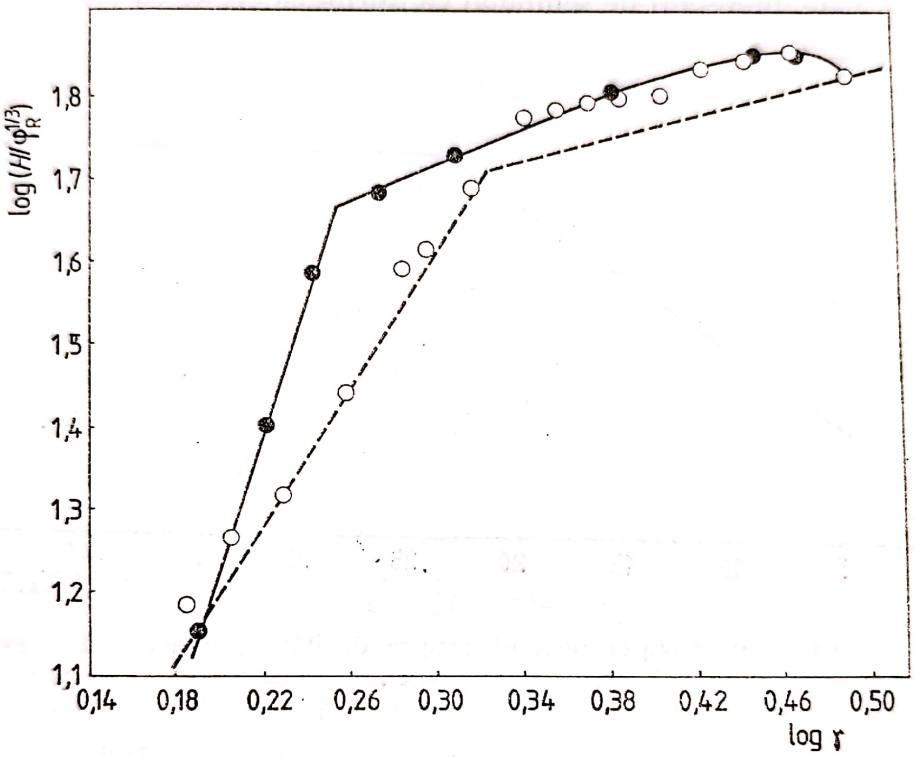


Fig. 3. — Dependenţa durităţii de funcţia Guth—Smallwood pentru polimerul L-1 extins cu uleiuri de diverse compoziţii.
○ — ulei II; ● — ulei III; - - - - curbă compusă pentru uleiul I.

hidrocarburilor aromatice din ulei constă în primul rînd în gonflarea domeniilor vitroase, deci creşterea fracţiei de volum de polistiren. Deoarece modulul de elasticitate al materialelor constituite din două faze formate dintr-o matrice elastică şi o fază rigidă dispersată depinde de fracţia de volum a acesteia din urmă (de exemplu prin funcţia Guth—Smallwood), se înţelege de la sine că absorbţia unor fracţii de ulei în domenii poate avea ca efect creşterea durităţii. Acest efect apare evident în cazul durităţii, chiar pentru un conţinut relativ scăzut de hidrocarburi aromatice, după cum s-a exemplificat prin comportarea probelor extinse cu ulei II care are un conţinut relativ scăzut de hidrocarburi aromatice, deşi de două ori mai mare decît uleiul I (tabelul 2). Deşi la diluţii reduse ale matricei diferenţele între uleiurile II şi III par să nu fie importante, la concentraţii mai mari probele extinse cu ulei III prezintă un palier întins, urmat de o descreştere mai abruptă în domeniul

Scanned with OKEN Scanner

de diluții mari ale matricei. Tranziția apare la $\varphi_S = 0{,}165$, în comparație cu $\varphi_S = 0{,}205$ pentru uleiul I. Totuși, interpretarea datelor în funcție de φ_S trebuie făcută cu precauție, deoarece fracțiile de volum ale domeniilor au fost calculate în ipoteza incompatibilității uleiului cu polistirenul, ceea ce este o aproximație grosieră.

În alt set de experiențe s-au utilizat amestecuri de ulei I și II în proporții variabile pentru extinderea polimerului L-1, la un conținut constant de ulei de 50 phr (fig. 4). Este interesant de semnalat că duritatea crește cu conținutul de hidro-

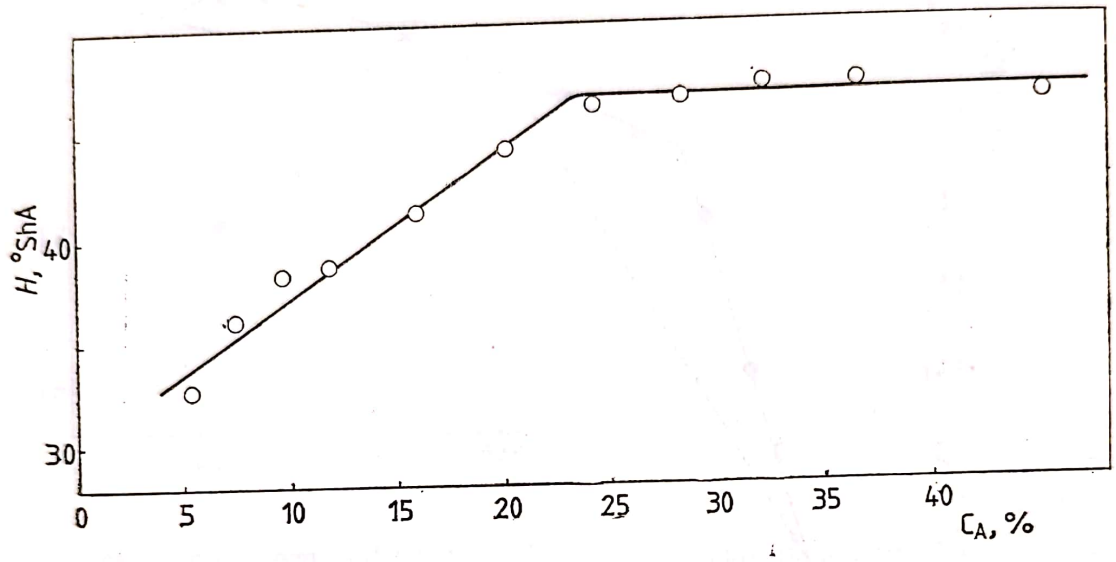


Fig. 4. — Efectul compoziției uleiului asupra durității polimerului L-1 extins cu 50 phr ulei.

carburi aromatice, pînă la o concentrație de aproximativ 25% atomi de carbon aromatici în amestecul de uleiuri. Pentru amestecurile mai bogate în hidrocarburi aromatice efectul se plafonează. Fenomenul pare să fie în concordanță cu un model morfologic care comportă participarea straturilor interfazice care înconjură domeniile vitroase, în mod similar cu cel propus de Leblanc [7]. În sistemul domeniu—strat interfazic acesta din urmă este probabil locul principal al gonflării; plafonarea durității cu creșterea conținutului de hidrocarburi aromatice se poate atribui „saturării" sistemului domeniu—strat interfazic, sau cel puțin a nucleului acestuia.

Efectul solventului

Solventul are un efect marcant asupra morfologiei filmelor de polimer turnate și deci și asupra comportării mecanice. În solvenții selectivi pentru blocul central dienic, blocurile plastomere precipită primele în procesul de depunere a filmului conducînd astfel la formarea domeniilor polistirenice izolate. Filmele din polimerul L-1 turnate din ciclohexan (un solvent θ pentru polistiren la 34,5°) au o duritate

mai mică decît filmele turnate din toluen, la aceeași cantitate de ulei I de extindere (fig. 5) pînă la $\gamma \approx 2{,}1$ panta durității scade cu γ și este efectiv egală cu aceea pentru filmele turnate din toluen. La concentrații de ulei mai ridicate duritatea scade brusc, cu același coeficient unghiular ca la filmele turnate din toluen. Aceasta este o indicație

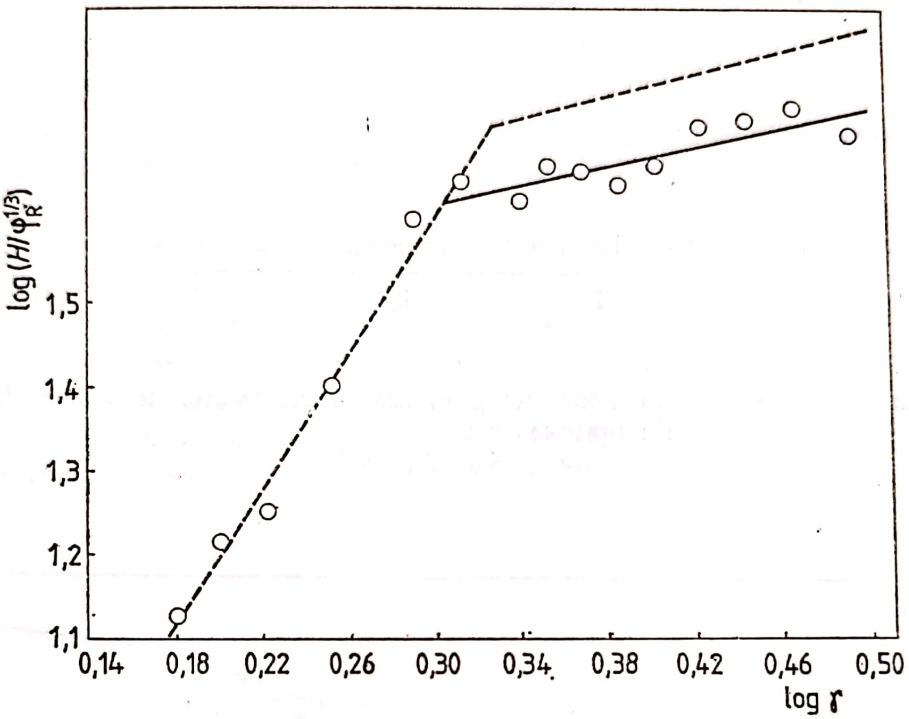


Fig. 5. — Dependența durității de funcția Guth—Smallwood pentru filme din polimerul L-1 turnate din ciclohexan.

că o tranziție morfologică are loc chiar și în cazul filmelor turnate din ciclohexan. Faptul că această tranziție nu poate fi identificată la încercările de tracțiune care implică deformări mari [5] se explică probabil prin existența unor agregate mult mai afînate în domeniul diluțiilor reduse, care se rup ușor la rapoartele de extensie mari ($\lambda = 4$ sau $\lambda = 6$) la care se determină modulul.

Duritatea bloc-copolimerilor stelați

Efectul diluării matricei asupra durității bloc-copolimerilor stelați pare să fie mai complicat decît în cazul tribloc-copolimerilor liniari, după cum rezultă din figura 6. Deși polimerul cu conținut mai redus de stiren (S-2), în diagrama $\log H - \log \varphi_R$ prezintă numai o singură tranziție (ca și bloc-copolimerii liniari), pentru bloc-copolimerul stelat mai bogat în stiren (S-1) se obține o curbă cu o formă mai complicată. Diferențele devin și mai evidente în diagrama $\log H/\varphi_R^{1/3} - \log \gamma$ (fig. 7). Se poate observa că ambii bloc-copolimeri stelați prezintă o tranziție la

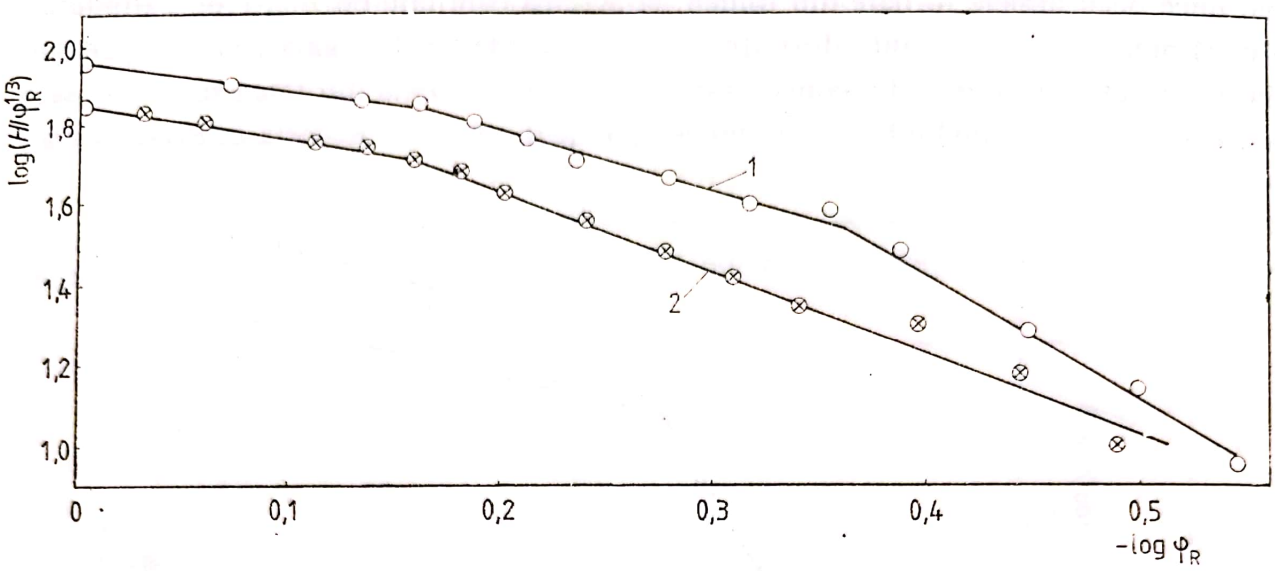


Fig. 6. — Duritatea bloc-copolimerilor stelați în funcție de fracția de volum de elastomer din matricea extinsă cu ulei.
1 — S-1; *2* — S-2.

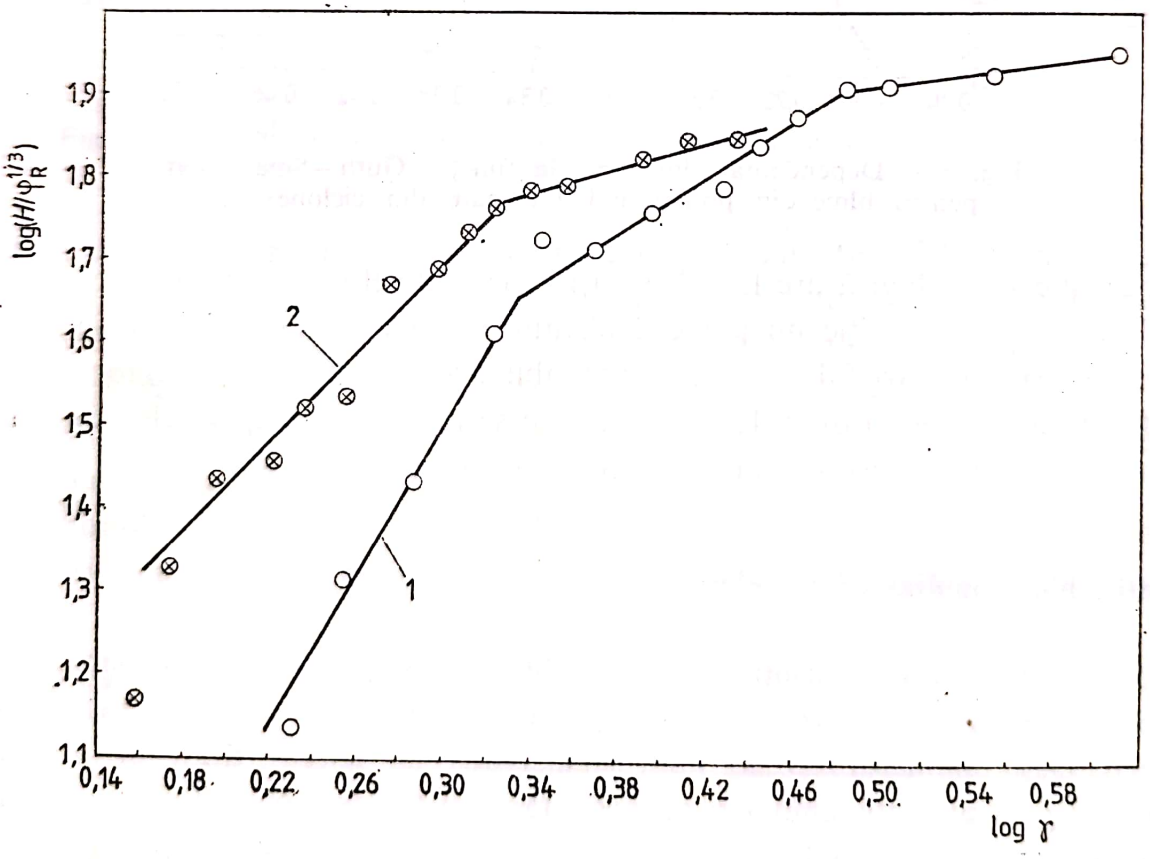


Fig. 7.—Dependența durității de funcția Guth—Smallwood pentru bloc-copolimerii extinși cu ulei
1—S-1; *2* - S-2.

Scanned with OKEN Scanner

$\varphi_S = 0{,}21$, adică la aceeaşi fracţie de volum de domenii vitroase la care s-a identificat tranziţia polimerului L-1. Polimerul S-1 are o tranziţie şi la o concentraţie mai mare a domeniilor polistirenice ($\varphi_S = 0{,}3$), care nu s-a putut detecta în cazul tribloc-copolimerilor liniari.

BIBLIOGRAFIE

1. R. P. Brown, „Physical Testing of Rubbers" Applied Science Publishers, London, 1979, p. 114.
2. A. V. Tobolsky, H. F. Mark, „Polymer Science and Materials", Wiley, New York, 1971, cap. 13.
3. A. N. Gent, în: „Science and Technology of Rubber", ed. F. R. Eirich, Academic Press, New York, 1978, cap. 1.
4. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, *Materiale plastice*, **17**, 201 (1980).
5. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, E. Buzdugan, R. Stancu, *Rev. Roumaine Chim.*, **24**, 229 (1983).
6. H. M. Smallwood, *J. Appl. Phys.*, **15**, 758 (1944).
7. J. L. Leblanc, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2419 (1977).

Scanned with OKEN Scanner

ASPECTE ALE REOLOGIEI BLOC-COPOLIMERILOR ELASTOMERI TERMOPLASTICI EXTINȘI CU ULEI

ELENA CEAUȘESCU, VIORICA DOBRESCU, R. BORDEIANU,
P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU

Studiul reologiei bloc-copolimerilor cu rețele diluate, în special a bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici extinși cu uleiuri minerale este deosebit de important din punct de vedere practic, dacă se ține seama de faptul că unul dintre motivele pentru care o proporție însemnată din producția actuală de astfel de cauciucuri este livrată de producători sub formă de sortimente conținînd în diferite proporții uleiuri de extindere, este tocmai efectul favorabil pe care acestea îl au asupra prelucrabilității în special prin procese care comportă curgerea topiturilor.

Lucrarea de față și-a propus investigarea reologiei topiturilor unor bloc-copolimeri butadien-stirenici liniari și stelați diluați cu uleiuri parafinice-naftenice într-un interval larg de concentrații.

Polimerii studiați au fost sintetizați prin mecanism anionic, în soluție toluenică, utilizînd drept catalizator butil-litiu. Tribloc-copolimerii liniari au fost obținuți introducînd secvențial monomerii în amestecul de reacție, iar bloc-copolimerii stelați au rezultat prin cuplarea cu tetraclorură de siliciu a catenelor active de dibloc-copolimer. Proprietățile polimerilor sînt date în tabelul 1.

Polimerul L-2 a fost un amestec cu distribuție bimodală de tribloc-copolimeri cu mase moleculare diferite, conținînd 30% polimeri cu masă moleculară ridicată (340 000 $g \cdot mol^{-1}$) și 70 % polimer cu masă moleculară scăzută (55 000 $g \cdot mol^{-1}$). După sinteză, toți polimerii au fost stabilizați cu 1% di-terț-butil-*p*-crezol și separați cu apă caldă și abur.

Diluarea polimerilor s-a efectuat în soluție prin redizolvarea acestora și adăugarea cantităților corespunzătoare de ulei, după care s-au obținut pelicule de polimer extins prin turnarea centrifugală a soluțiilor.

S-a utilizat un ulei alb, greu, rafinat prin contactare cu acid sulfuric, practic lipsit de hidrocarburi aromatice. Caracteristicile sale sînt date în tabelul 2, p. 300 (ulei I).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Proprietățile bloc-copolimerilor

Polimer	Structură	Conținut de stiren, %	Masa moleculară ($\overline{M}_n$), g·mol^{-1}			$i = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
			$\overline{M}_S$	$\overline{M}_B$	$\overline{M}_{tot}$	
L-1	liniar	34,5	21 200	80 800	123 200	1,15
L-2*)	liniar	35,5			73 500	1,91
L-3	liniar	35,0	14 000	52 100	80 100	1,18
S-1	stelat	42,7	12 800	68 800	120 000	1,21
S-2	stelat	30,7	10 800	98 700	141 400	1,17
S-3	stelat	50,8	22 900	88 400	180 000	1,24

*) Amestec de polimeri cu $\overline{M}_n = 55\,000$ (70%) și $\overline{M}_n = 340\,000$ (30%).

Determinările reologice s-au efectuat la temperaturile de 170 și 190°C cu ajutorul unui reometru capilar Instron cu lungimea de 4″ și diametrul de 0,06″ pentru care efectele de capăt sînt practic neglijabile, astfel încît nu a mai fost necesar să se introducă corecții suplimentare. Vitezele de forfecare au fost de 2,071, 6,904, 20,713, 69,043, 207,13, respectiv 690,434 s^{-1}.

Rezultatele obținute au confirmat datele unui studiu anterior [1] privitoare la existența unei discontinuități a curbelor reologice ale sistemelor bloc-copolimer—ulei care apare la eforturi de forfecare ce depășesc 10^6 dyn·cm^{-2} și care se atenuează pe măsură ce crește gradul de diluare al bloc-copolimerului. Această discontinuitate se datorește mecanismului de curgere al bloc-copolimerilor diferit de cel al homopolimerilor amorfi întrucît comportă transferul domeniilor polistirenice prin matricea polibutadienică incompatibilă și orientarea acestora în cîmpul de forțe de forfecare [2.] La eforturi de forfecare de peste $(3—4) \times 10^6$ dyn·cm^{-2} apare fenomenul de alunecare la perete manifestat printr-o scădere bruscă a viscozității și prin apariția de extrudate cu suprafața netedă.

Dacă se ține seama de mecanismul curgerii bloc-copolimerilor în stare topită, principalii factori care influențează viscozitatea (la viteză de forfecare constantă) sînt: temperatura, structura polimerului (liniar sau stelat), viscozitatea fazei continue (funcție de masa moleculară a blocului central și de gradul de diluare), viscozitatea fazei disperse (funcție de masa moleculară a blocurilor plastomere), precum și fracția de volum a fazei disperse.

Rezultă deci că, dacă se exprimă gradul de diluare al rețelei elastice ca fracție de volum a elastomerului în matrice extinsă cu ulei (φ_R), ar fi de așteptat ca viscozitatea în topitură să prezinte, pentru polimeri cu structură și compoziție inițială similare, o variație asemănătoare. O astfel de reprezentare este dată în figura 1 pentru polimerii L-1, S-1, S-2 și S-3. Se observă că în sistemul de coordonate ales, viscozitatea la 170°C și viteza de forfecare de 2,071 s^{-1} prezintă o scădere

Scanned with OKEN Scanner

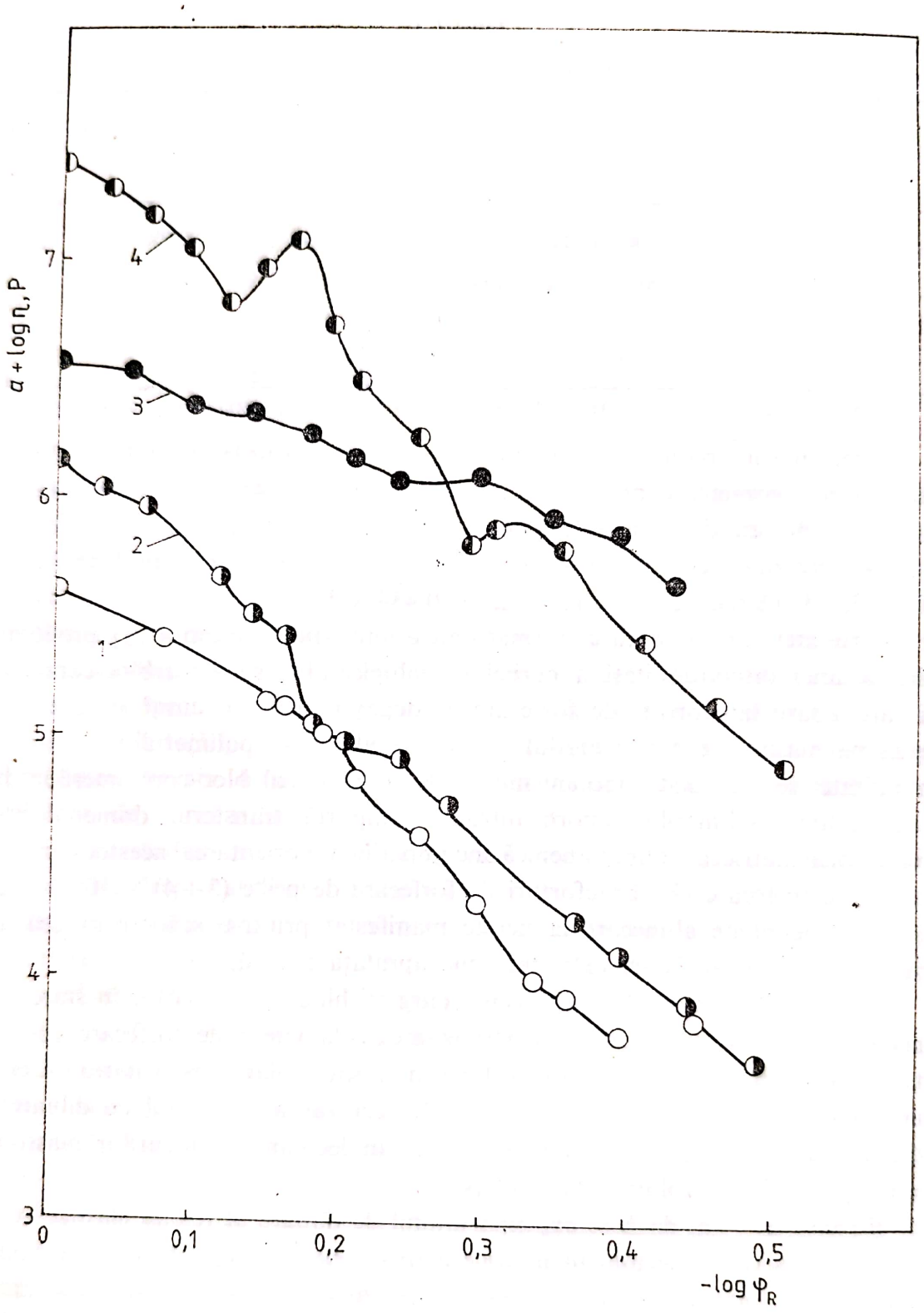


Fig. 1. — Variația viscozității în topitură la 170°C și viteza de forfecare $\dot{\gamma} = 2{,}071\ s^{-1}$, cu gradul de diluare al bloc-copolimerilor.
1. S-1, $a = 0$; *2.* S-2, $a = 0{,}5$; *3.* S-3, $a = 1{,}0$; *4.* L-1, $a = 1{,}5$.

Scanned with OKEN Scanner

neregulată cu gradul de diluare, constatîndu-se prezența unor maxime și minime. Deși, din acest motiv, este dificil să se facă o corelație cantitativă între panta variației viscozității și compoziția inițială a bloc-copolimerului, se poate afirma că, pe măsură ce crește concentrația de stiren din polimerul de bază, viscozitatea scade mai lent cu gradul de diluare; aceasta evidențiază importanța fracției de volum a fazei disperse, mai ridicată (la grad de diluare egal) în cazul polimerilor mai bogați în stiren. Pentru polimerii cu conținut de stiren cuprins între 30 și 40% viscozitatea variază cu $\varphi_R \approx 5$. Maximele observate se plasează la valori diferite ale φ_R în funcție de compoziția inițială a polimerului iar intensitatea lor diferă în funcție de structură. Astfel, polimerul L-1 prezintă un maxim bine precizat la $\varphi_R = 0{,}68$ și un altul mai slab la grade de extindere mai mari ($\varphi_R = 0{,}46$). Maximele polimerilor stelați sînt, după cum se constată din figura 1, mult mai atenuate decît cele ale polimerului liniar; astfel, la polimerul S-2 cu un conținut de stiren relativ apropiat de polimerul L-1 maximul de la diluții mici este încă identificabil dar cel de la diluții mari este practic absent.

Apariția maximelor menționate poate fi, probabil, explicată prin existența unor tranziții morfologice determinate de diluarea cu ulei a polimerului.

Un mecanism posibil prin care prezența uleiului în topitură poate asista o tranziție morfologică, constă în inversiunea de viscozități a celor două blocuri, polibutadienic și polistirenic. În bloc-copolimerii nediluați, datorită masei moleculare mai ridicate a blocului central, o polibutadienă homopolimer de aceeași lungime ar avea o viscozitate în topitură mai ridicată decît un polistiren cu masă moleculară egală cu aceea a blocului plastomer. Prin diluare, viscozitatea fazei polibutadienice scade pînă cînd, la o anumită concentrație critică de ulei în rețea, viscozitățile celor două faze devin egale iar în continuare se inversează. În figura 2 s-a reprezentat variația determinată experimental a viscozității în topitură, la temperatura de 170°C, a unei polibutadiene homopolimer cu masa moleculară $\overline{M}_w = 120\,000$ g·mol^{-1} extinsă cu ulei în proporții crescînde (curba *1*). Curbele *2* și *3* reprezintă viscozitățile calculate conform ecuațiilor date de Allen și Fox [3, 4] pentru o polibutadienă și respectiv un polistiren cu masele moleculare egale cu cele ale blocurilor elastomere și plastomere din polimerul L. Egalitatea viscozităților se realizează la atingerea unei concentrații de 33 phr ulei în faza polibutadienică, respectiv la circa 20 phr ulei în tribloc-copolimer. Este de presupus că la această concentrație critică are loc o tranziție între domenii cilindrice continue, formate prin alungirea și contopirea domeniilor inițiale în cîmpul de forțe de forfecare, la domenii alungite dar izolate, datorită faptului că efortul de forfecare transmis prin matrice devine insuficient.

Efecte interesante pot fi observate în cazul polimerului L-2 care constă dintr-un amestec de bloc-copolimeri cu mase moleculare foarte diferite. După

Scanned with OKEN Scanner

cum se constată din figura 3, la adăugarea unei cantități mici de ulei viscozitatea în topitură scade brusc pentru ca, în continuare, alura variației viscozității în topitură cu fracția de volum a polibutadienei în matricea diluată să fie asemănătoare cu aceea a polimerului L-1. Explicația acestei comportări este legată probabil de

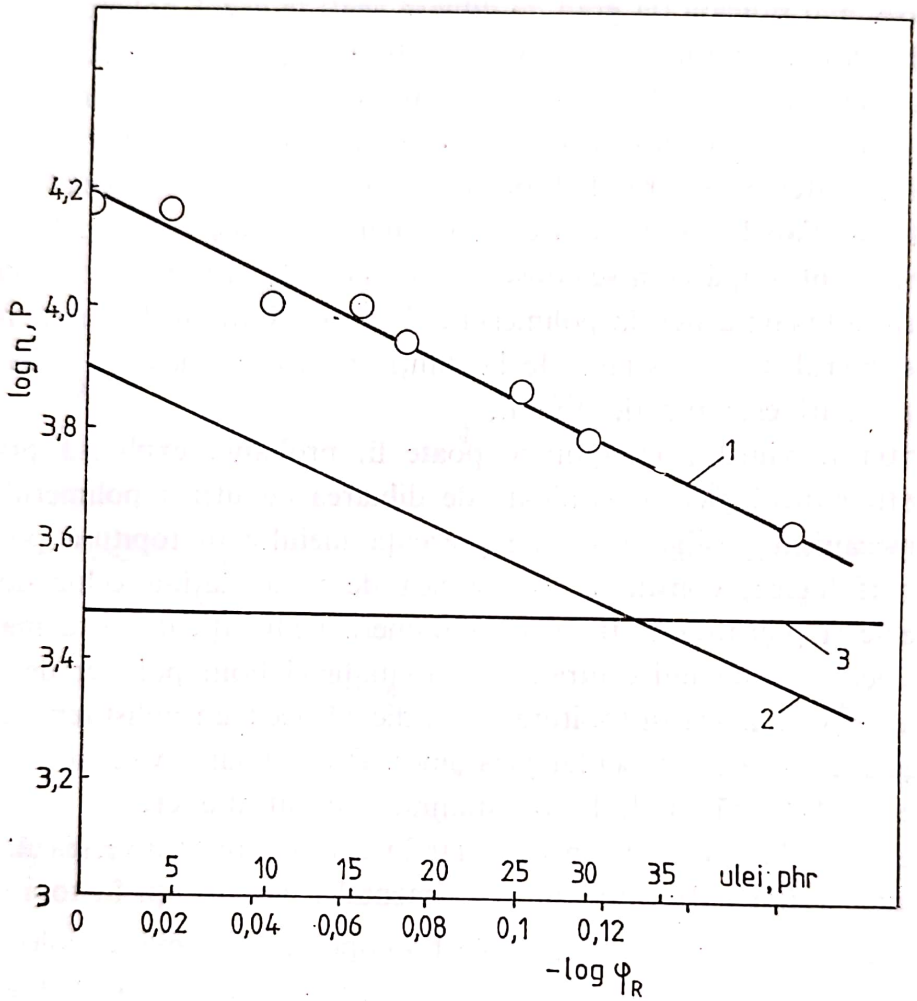


Fig. 2. — Variația viscozității în topitură la 170°C, pentru polibutadiene liniare cu $\overline{M}_w = 120\,000$ (curba *1*), respectiv $\overline{M}_w = 92\,600$ (curba *2*), cu gradul de diluare cu ulei. Curba *3* reprezintă viscozitatea unui polistiren homopolimer cu $\overline{M}_w = 24\,800$ (calculat).

faptul că, în absența uleiului, cei doi polimeri componenți formează un sistem interpenetrant cu viscozitate relativ ridicată dar, în prezența uleiului, are loc o separare în faze a acestora, caracterul comportării reologice fiind determinat de faza majoritară, respectiv de polimerul cu masă moleculară redusă. Faptul că efectul observat nu se datorește simplei diferențe între masele moleculare *medii* ale polimerilor L-1 și L-2 este atestat de comportarea polimerului L-3 (fig. 3) care, deși are o masă moleculară medie numerică apropiată, nu prezintă scăderea

Scanned with OKEN Scanner

menționată a viscozității la diluții mici. Din curbele variației viscozității în topitură la temperatura de 190°C se constată că tranzițiile morfologice identificate la 170°C se conservă și la temperaturi mai ridicate, fără modificări esențiale.

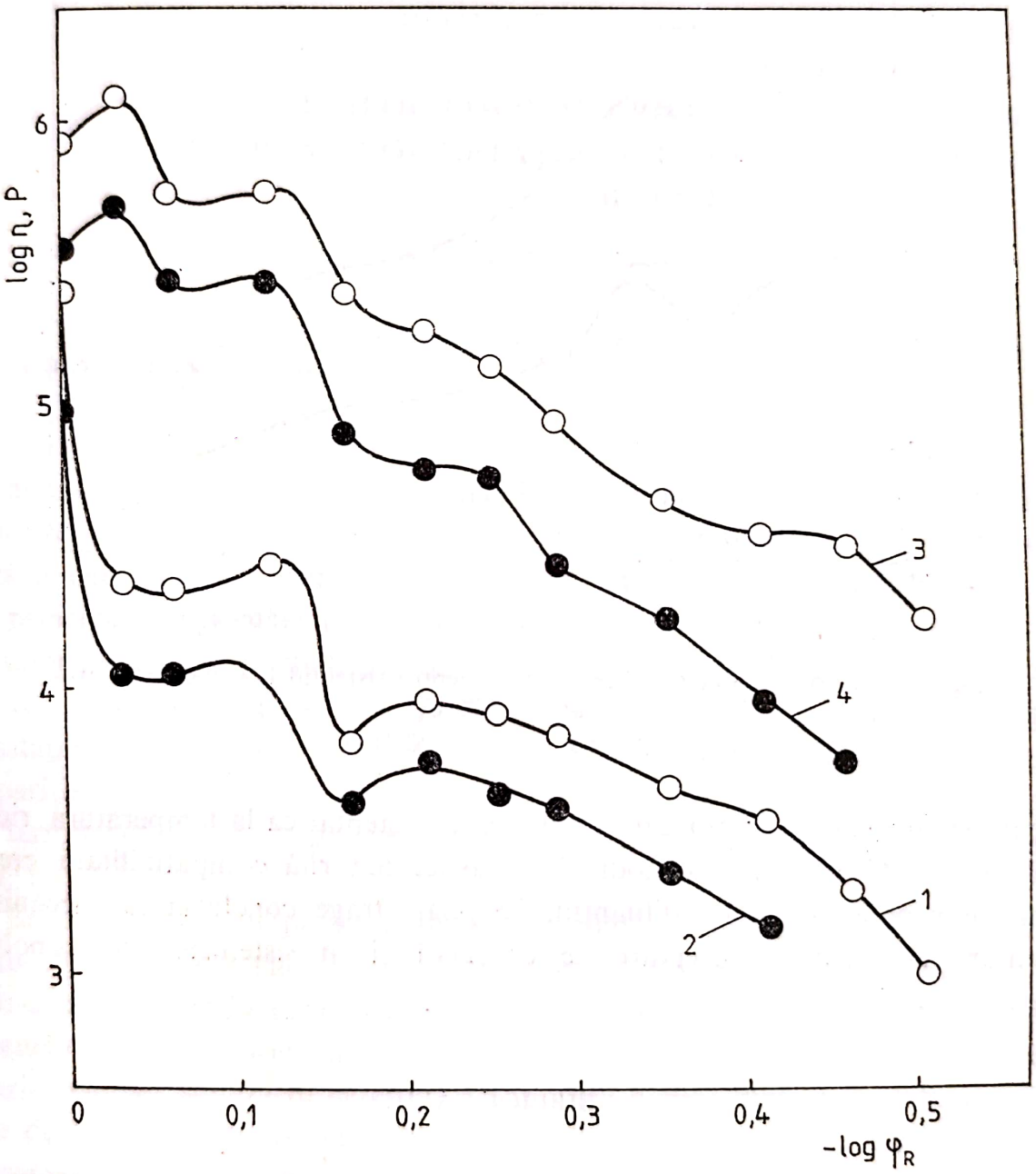


Fig. 3.—Variația viscozității în topitură cu gradul de diluare pentru polimerii L-2 și L-3.
1. L-2, 170°C, $\dot{\gamma} = 2{,}071\ s^{-1}$; *2*. L-2, 190°C, $\dot{\gamma} = 6{,}904\ s^{-1}$;
3. L-3, 170°C, $\dot{\gamma} = 2{,}071\ s^{-1}$; *4*. L-3, 190°C, $\dot{\gamma} = 6{,}904\ s^{-1}$.

În scopul stabilirii influenței compoziției uleiului de extindere asupra comportării reologice a bloc-copolimerilor diluați au fost efectuate determinări ale viscozității în topitură pe probe de polimer liniar L-1 extinse cu diferite proporții

Scanned with OKEN Scanner

de ulei înalt aromatic (ulei III, tabelul 2, p. 300). Din datele prezentate în figura 4 rezultă că, din punct de vedere calitativ, fenomenele constatate în cazul diluării cu ulei parafinic-naftenic se regăsesc chiar și în prezența unei proporții ridicate de

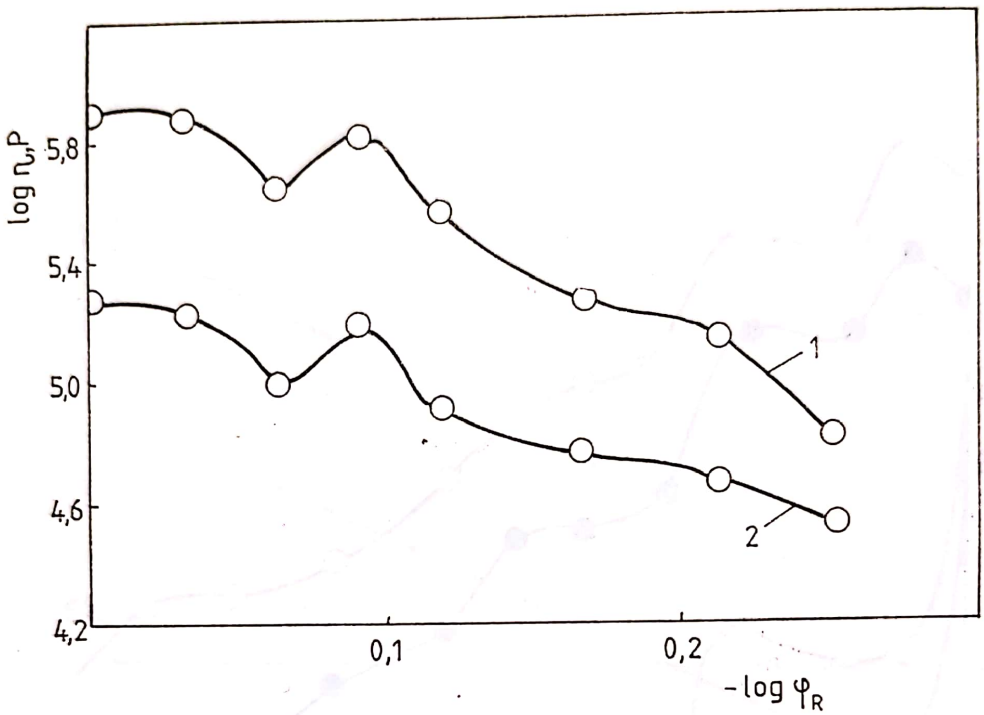


Fig. 4. — Variația viscozității în topitură pentru sistemul L-1/ulei înalt aromatic la 170°C.
1. $\dot{\gamma} = 2{,}071\ s^{-1}$; *2.* $\dot{\gamma} = 20{,}713\ s^{-1}$.

hidrocarburi aromatice (45 %) care ar fi fost de așteptat ca la temperatura ridicată a topiturii (170°C) să producă modificări drastice datorită compatibilității crescute a domeniilor polistirenice cu diluantul. Se poate trage concluzia că mecanismele tranzițiilor morfologice observate se conservă și în sistemele bloc-copolimer-ulei aromatic.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Dobrescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, în: E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, 1981, p. 460.
2. G. Holden, în: W. M. Saltman, „The Stereo Rubbers", Wiley-Interscience, New York, 1977.
3. V. R. Allen, T. G. Fox, *J. Chem. Phys.*, **41**, 337 (1964).
4. T. G. Fox, V. R. Allen, *J. Chem. Phys.*, **41**, 344 (1964).

Scanned with OKEN Scanner

BLOC-COPOLIMERI CU REȚELE DILUATE. STUDIUL INFLUENȚEI DIBLOC-COPOLIMERILOR BUTADIEN-STIRENICI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR TRIBLOC-COPOLIMERILOR BUTADIEN-STIRENICI S—B—S

ELENA CEAUȘESCU, VIORICA DOBRESCU, R. BORDEIANU,
P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ

Între diluanții polimeri ai bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici, dibloc-copolimerii prezintă o importanță deosebită atît practică cît și teoretică. În procesele de sinteză a cauciucurilor termoplastice aplicate industrial, dibloc-copolimerii reprezintă principala impuritate polimeră. Apariția lor în produsul final poate fi rezultatul unor dezactivări parțiale ale catenelor de dibloc-copolimeri active, care reprezintă intermediari esențiali în majoritatea procedeelor de sinteză prin reacția cu impuritățile prezente în monomeri sau al unor cuplări imperfecte. Sinoptic, căile de apariție a dibloc-copolimerilor în cazul sintezelor de bloc-copolimeri elastomeri termoplastici bazate pe catalizatori monolitici sînt prezentate în schema din figura 1.

Se observă că, în prezența unor impurități dezactivante (T), pe lîngă polistirenul homopolimer care însoțește formarea dibloc-copolimerului activ, apare dibloc-copolimer (I) în faza următoare a procesului, datorită dezactivării parțiale a catenelor de dibloc prin impuritățile aduse de stirenul introdus în ultima treaptă. În variantele de sinteză în care treapta a treia constă dintr-o cuplare a catenelor active de dibloc-copolimer stiren-butadienic cu agenți de cuplare difuncționali (notați convențional prin $XR'X$) — caz în care rezultă tribloc-copolimeri, sau polifuncționali ($R''X_n$) — caz în care rezultă bloc-copolimeri stelați, polimerii finali sînt impurificați cu dibloc-copolimeri datorită unor reacții secundare cu pondere variabilă în funcție de natura chimică a agenților de cuplare și care scad randamentul cuplării [1]. Chiar pentru cei mai eficienți agenți de cuplare randamentele nu depășesc 95% [2]. Alte surse de apariție a dibloc-copolimerilor sînt nerespectarea stoechiometriei cuplării prin deficit de agent de cuplare sau prezența unor impuri-

Scanned with OKEN Scanner

tăți dezactivante în acesta din urmă. Întrucît procedeele bazate pe cuplare sînt cele mai importante din punct de vedere practic, este de înțeles că majoritatea cauciucurilor termoplastice comercializate sînt în realitate sisteme polimere complexe, conținînd alături de tribloc-copolimeri sau bloc-copolimeri stelați, cantități, uneori considerabile, de dibloc-copolimeri și polistireni homopolimeri. Astfel, pe baza

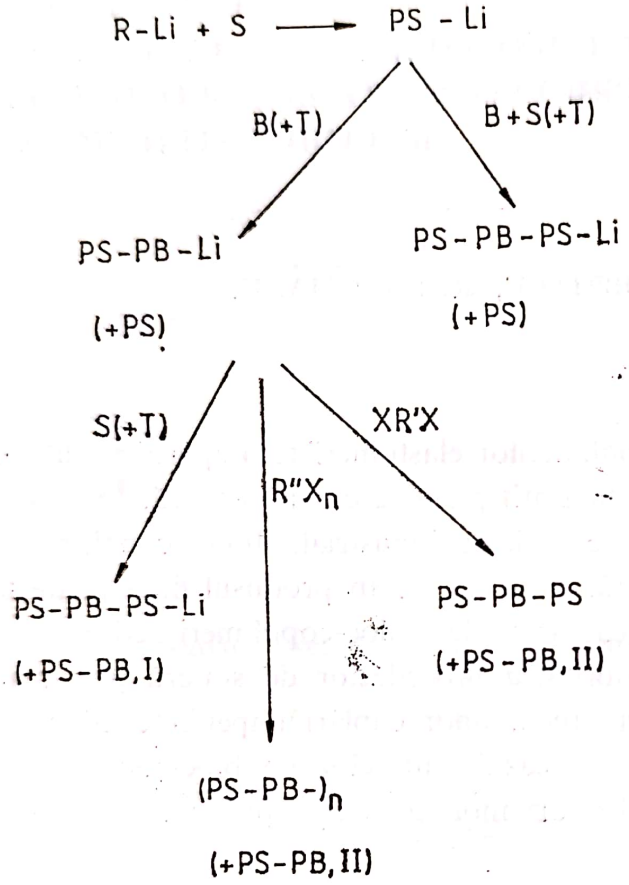


Fig. 1. — Schema căilor de impurificare a bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici cu dibloc-copolimeri. S = stiren, B = butadienă.

unor studii de GPC de înaltă rezoluție Fetters, Meyer și McIntyre [3] au demonstrat prezența într-un tribloc-copolimer comercial sintetizat prin cuplare a unei proporții de 15—20% dibloc-copolimer și circa 1% polistiren.

În funcție de procedeul de sinteză, dibloc-copolimerii care rezultă ca impurități polimere au caracteristici diferite; dibloc-copolimerul I (vezi fig. 1) care este impuritatea principală în procedeul de sinteză a tribloc-copolimerilor în trei trepte, are un bloc polibutadienic egal cu cel din tribloc-copolimerul final și deci un conținut de stiren egal cu $w_S/(2 - w_S)$, unde w_S este fracția de greutate a stirenului din tribloc-copolimer, în timp ce dibloc-copolimerul II care însoțește polimerii rezultați prin cuplare are compoziția chimică identică cu aceea a polimerului cuplat, dar masa moleculară a blocului polibutadienic egală cu M_B/n, unde M_B este masa blocului polibutadienic în polimerul cuplat iar n este gradul de cuplare.

Scanned with OKEN Scanner

În fine, după cum rezultă și din schema dată în figura 1, singurul procedeu de sinteză a tribloc-copolimerilor în care dibloc-copolimerul este absent din polimerul final, este cel secvențial în două trepte în care, în cea de a doua treaptă, se supune polimerizării un amestec de butadienă și stiren pe centrii activi ai polistiril-litiului sintetizat în treapta întîia. Blocul central polibutadienic și ultimul bloc polistirenic rezultă în acest caz pe baza diferențelor dintre rapoartele de reactivitate ale celor doi monomeri. Întrucît impuritățile din monomeri reacționează în general mai rapid cu centrii activi decît monomerul, după dezactivarea inițială a unei părți din polistiril-litiu, procesul continuă în principiu fără alte dezactivări (în solvenți hidrocarbonați în care transferul la solvent este nul sau neglijabil). Trebuie amintit însă că prin această metodă se obțin polimeri la care trecerea dintre unitățile polibutadienice ale blocului central și cele stirenice ale blocului terminal este treptată, rezultînd astfel tribloc-copolimeri cu unele proprietăți fizice diferite de cele ale tribloc-copolimerilor obținuți prin procedeul în 3 trepte.

Din punct de vedere teoretic sistemele tribloc-copolimer / dibloc-copolimer sau bloc-copolimer stelat / dibloc-copolimer prezintă un interes special întrucît, în funcție de masele moleculare ale celor două blocuri, acestea pot fi compatibile sau nu cu domeniile plastomere polistirenice, respectiv cu matricea polibutadienică. Agregarea domeniilor polistirenice din dibloc-copolimer în domenii separate sau cu agregarea acestora în domeniile elastomerului termoplastic face ca, din punct de vedere fizic și mecanic, comportarea acestor sisteme să fie diferită de aceea a bloc-copolimerilor diluați cu uleiuri sau homopolimeri.

Față de importanța studiului acestor sisteme, este surprinzător faptul că datele publicate cu privire la proprietățile sistemelor cauciuc termoplastic/dibloc-copolimer sînt atît de reduse [4]. În lucrarea de față ne-am propus completarea parțială a acestei lacune prin studiul proprietăților mecanice și reologice ale amestecurilor unui tribloc-copolimer butadien-stirenic cu dibloc-copolimeri cu diferite mase moleculare și compoziții chimice. Toți polimerii utilizați au fost sintetizați prin mecanism anionic în soluție toluenică cu catalizatori organo-litici prin metoda introducerii secvențiale a monomerilor în amestecul de reacție. După sinteză polimerii au fost stabilizați cu 1% 2,6-di-terț-butil-*p*-crezol. Caracteristicile polimerilor sînt date în tabelul 1.

Masele moleculare și compozițiile dibloc-copolimerilor au fost astfel alese încît să corespundă unor cazuri de incompatibilitate. Astfel, dibloc-copolimerul D-1 are masa moleculară a blocului polistirenic aproape dublă față de cea a tribloc-copolimerului de bază (L) iar masa moleculară a blocului polibutadienic reprezintă circa 59% din aceea a blocului elastomer a polimerului L, fiind deci de așteptat o incompatibilitate a ambelor blocuri. Dibloc-copolimerul D-2 are un bloc polistirenic de peste 2,5 ori mai mare decît al blocului polistirenic din polimerul L, dar

Scanned with OKEN Scanner

blocurile polibutadienice din cei doi polimeri sînt de lungime practic egală; în acest caz este de așteptat doar o incompatibilitate a blocurilor polistirenice. În fine, dibloc-copolimerul D-3 are un bloc polistirenic practic egal cu cel al tribloc-copolimerului L dar cu o catenă polibutadienică mai scurtă, circa jumătate din aceea a polimerului L. În acest caz (care corespunde dibloc-copolimerului D-2 din schema prezentată în figura 1) blocurile polistirenice ale celor doi polimeri ar trebui să fie complet compatibile între ele.

Tabelul 1

Caracteristicile fizico-chimice ale bloc-copolimerilor

Polimerul	Structura	Conținutul de stiren, %	Masa moleculară medie numerică, $g \cdot mol^{-1}$		
			$\overline{M}_{n_{PS}}$	$\overline{M}_{n_{PB}}$	$\overline{M}_{n_{total}}$
L	tribloc	34,5	19 100	72 500	110 700
D-1	dibloc	43,05	32 270	42 730	75 000
D-2	dibloc	38,2	48 900	79 100	128 000
D-3	dîbloc	35,3	21 900	40 100	62 000

Polimerii stabilizați au fost separați cu apă caldă și abur. Amestecurile de di- și tribloc-copolimer au fost realizate prin redizolvare în toluen a unor cantități cîntărite din cei doi polimeri. Din soluțiile de concentrație 20% astfel obținute au fost realizate prin turnare centrifugală [5] filme cu grosimea de 1 mm, utilizate pentru studiul proprietăților mecanice.

Proprietățile de tracțiune au fost determinate cu ajutorul unui dinamometru Zwick la viteza de tracțiune de $500\ mm \cdot min^{-1}$ pe epruvete halteră standardizate, cu lungimea activă de 20 mm. Modulul de tracțiune la alungirea de 300% ($\lambda = 4$) a fost înregistrat automat în timpul tracționării probei.

Proprietățile mecanice ale polimerului de bază (L) sînt date în tabelul 2. În cele ce urmează proprietățile amestecurilor sînt date ca raport între valorile acestora pentru tribloc-copolimerul diluat și cele pentru tribloc-copolimerul neextins (notat cu indicele 0).

Variația rezistenței la tracțiune (σ_b) a amestecurilor de tribloc- și dibloc-copolimer în funcție de proporția acestuia din urmă este prezentată în figura 2. După cum era de așteptat, prezența dibloc-copolimerilor în cauciucul termoplastic duce la scăderea rezistenței la tracțiune deși această reducere a fost mai puțin pronunțată decît ar fi fost de presupus pe baza datelor de literatură cunoscute [4]. Variația rezistenței cu conținutul de dibloc-copolimer nu a fost monotonă, înregistrîndu-se maxime și minime care sînt o indicație a complexității fenomenelor ce au loc prin

Scanned with OKEN Scanner

adăugarea dibloc-copolimerilor și care au fost constatate și în cazul altor sisteme bloc-copolimerice diluate, de exemplu în tribloc-copolimerii extinși cu uleiuri minerale [6]. Prezența dibloc-copolimerilor în proporții mici în cauciucul termoplastic duce la apariția unui minim pronunțat pentru σ_b. În mod oarecum paradoxal, scăderea este cea mai pronunțată în cazul sistemului L/D-3 la care blocurile polistirenice sînt reciproc compatibile. Acest fenomen, absent la bloc-copolimerii diluați cu uleiuri, pare a fi datorat unui efect specific dibloc-copolimerilor, probabil legat de o destabilizare a domeniilor polistirenice ale tribloc-copolimerului, care, la aceeași concentrație de dibloc-copolimer în sistem, este mai puternică în cazul existenței unor blocuri polistirenice total compatibile.

Tabelul 2

Proprietățile mecanice ale tribloc-copolimerului de bază (L)

Proprietatea	Valoarea
Rezistență la tracțiune, σ_b, MPa	31,73
Rezistență reală la tracțiune, σ_t, MPa	264
Modul de tracțiune, f, MPa	
$\lambda = 4$	3,71
$\lambda = 6$	6,36
Alungire la rupere, ε_b, %	793
Alungire remanentă, ε_s, %	16,7
Duritate, H, °Sh A	67

La concentrații mai ridicate de dibloc-copolimer (circa 20%) rezistența la tracțiune trece printr-un maxim, identificat și în cazul sistemelor tribloc-copolimer/ulei [6] sau EPDM/ulei [7] și care poate fi explicat fie pe baza efectului de plastifiere al diluantului care produce o uniformizare a tensiunilor pe suprafața domeniilor polistirenice (eliminînd astfel concentrările locale de efort la interfață și întîrziind în acest mod distrugerea domeniilor la rupere), fie printr-un mecanism mai complex care comportă modificări morfologice. Explicația acestui maxim prin uniformizarea eforturilor unitare la interfața domeniu/matrice este în concordanță cu mecanismul propus de Smith [8] privind modul de cedare a bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici sub acțiunea eforturilor de tracțiune și este confirmată de faptul că maximul cel mai redus se înregistrează pentru sistemul L/D-1 la care blocul polibutadienic este incompatibil cu matricea, efectul său plastifiant fiind deci minim. În sistemul L/D-3 plastifierea rețelei este prezentă cu toată diferența mare dintre masele moleculare ale blocurilor elastomere ale celor doi polimeri, datorită participării blocurilor polistirenice la formarea unor domenii elastomere

Scanned with OKEN Scanner

comune, ceea ce obligă blocurile polibutadienice la o distribuire uniformă în matrice în jurul domeniilor polistirenice. Din acest motiv și maximul constatat în acest sistem la concentrația de dibloc-copolimer discutată este relativ pronunțat.

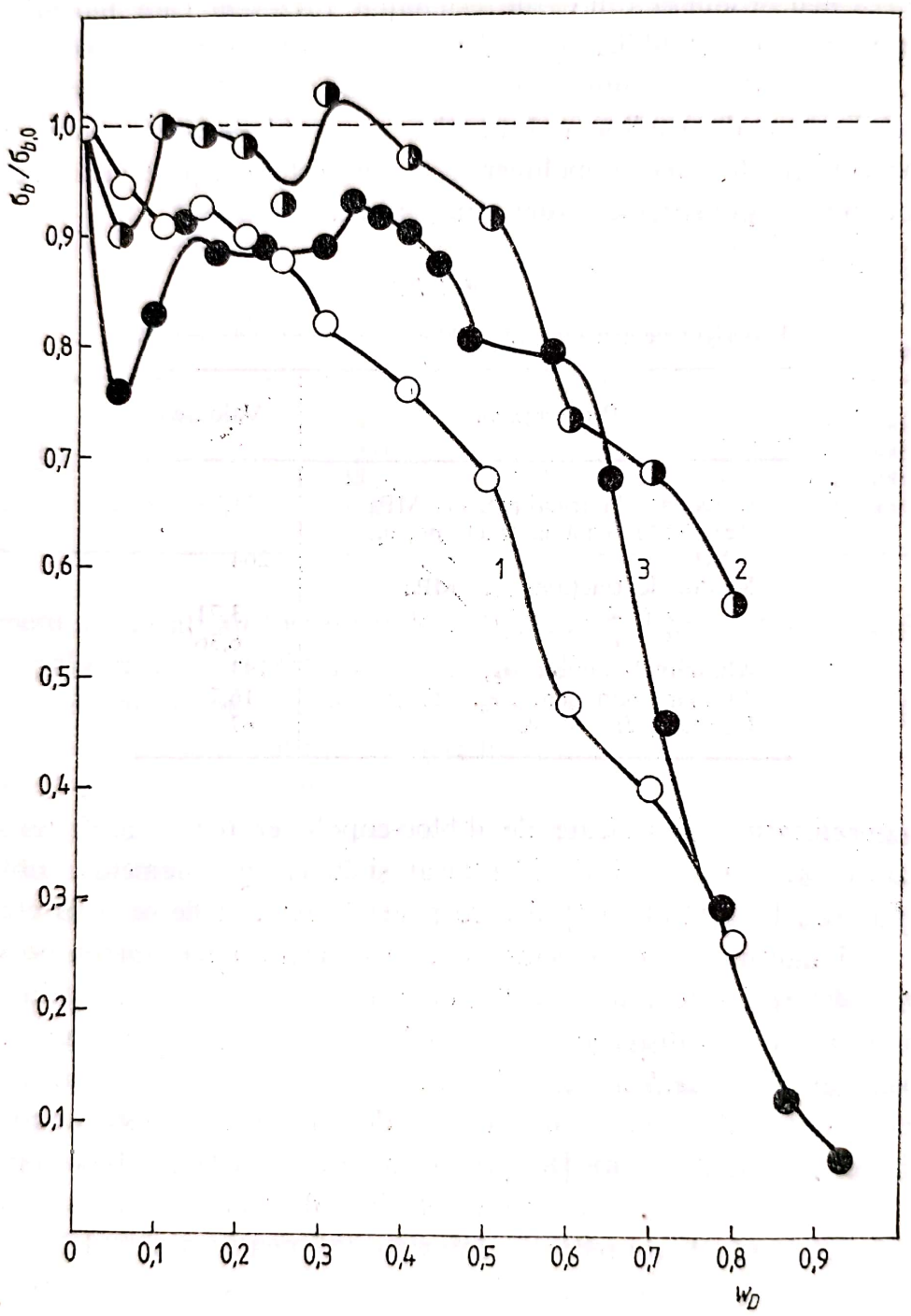


Fig. 2. — Efectul conținutului de dibloc-copolimer asupra rezistenței la tracțiune.

1. L/D-1; *2*. L/D-2; *3*. L/D-3.

Scanned with OKEN Scanner

La concentrații mai ridicate de dibloc-copolimer (circa 30%) se constată, în cazul sistemelor L/D-2 și L/D-3, apariția unui nou maxim și mai pronunțat decît primul. Acest maxim poate fi explicat probabil tot prin acțiunea plastifiantă a blocurilor polibutadienice întrucît este absent în sistemul L/D-1 (total incompatibil), fără ca pe baza datelor existente să se poată preciza natura mecanismului care acționează în acest caz. Se poate presupune că, la fel ca și în sistemele bloc-copolimer/ulei, diluarea rețelei induce apariția unor tranziții, morfologice sau de altă natură, cu efect favorabil asupra rezistenței materialului. Sistemele tribloc-dibloc discutate aduc o confirmare puternică privind existența unor tranziții inițiate prin simpla diluare a rețelei elastice întrucît, cel puțin în sistemul L/D-3, fracția de volum a domeniilor polistirenice rămîne constantă pe tot intervalul de concentrație.

La concentrații și mai ridicate de dibloc-copolimer se constată o scădere puternică a rezistenței la tracțiune. Este totuși remarcabil faptul că elastomerul diluat cu dibloc-copolimeri își păstrează, în cazul sistemelor L/D-2 (cu blocuri elastomere compatibile) și L/D-3 (cu blocuri elastomere compatibilizate datorită legăturilor covalente cu blocurile polistirenice compatibile), chiar și la concentrații de 60% dibloc-copolimer, circa 80% din rezistența inițială. Cu excepția concentrațiilor reduse (sub 20% dibloc), sistemul L/D-1 prezintă rezistențele cele mai scăzute.

Alungirea la rupere (ε_b) prezintă o tendință generală de creștere cu concentrația de dibloc-copolimer din sistem, după cum se observă din datele prezentate în figura 3. Ca și în cazul rezistenței la tracțiune, se constată existența unor maxime și minime plasate la aceleași grade de diluare ale polimerului de bază. Această comportare confirmă ipotezele prezentate mai sus privind fenomenele care au loc prin diluarea tribloc-copolimerului. La concentrații de peste 80% dibloc-copolimer, caracterul plastic, friabil, al acestuia devine predominant, iar alungirea la rupere suferă o scădere abruptă. Creșterea caracterului plastic al sistemelor tribloc-dibloc-copolimer cu creșterea proporției de dibloc-copolimer se reflectă și în variația alungirii remanente (ε_s) prezentată în figura 4. Se observă că la toate concentrațiile sistemul L/D-1 prezintă valori mai ridicate ale ε_s decît celelalte sisteme studiate. Aceasta este o consecință a creșterii fracției de volum a fazei plastomere (care la întinderea polimerului suferă o deformare ductilă) datorită conținutului mai înalt de polistiren în polimerul D-1. La concentrațiile cele mai ridicate de dibloc-copolimer, friabilitatea acestuia se traduce prin scăderea rapidă a alungirii remanente.

Rezistența reală la tracțiune (σ_t) (forța la rupere raportată la secțiunea epruvetei în momentul ruperii) dă informații mai complete privitoare la comportarea materialului. Variația acestei mărimi cu gradul de diluare al tribloc-copolimerului este prezentată în figura 5. După cum se poate constata, datorită creșterii alungirii la rupere, în cazul sistemelor L/D-2 și L/D-3 se înregistrează, la concentrații de dibloc-copolimer cuprinse între 30 și 50%, o creștere a rezistenței reale la tracțiune,

Scanned with OKEN Scanner

efect întîlnit și în cazul bloc-copolimerilor cu rețele diluate cu uleiuri minerale [6]. Maximele și minimele constatate în cazul rezistenței la tracțiune și alungirii la rupere se regăsesc în diagrama din figura 5 dar poziția acestora diferă de la un sistem la

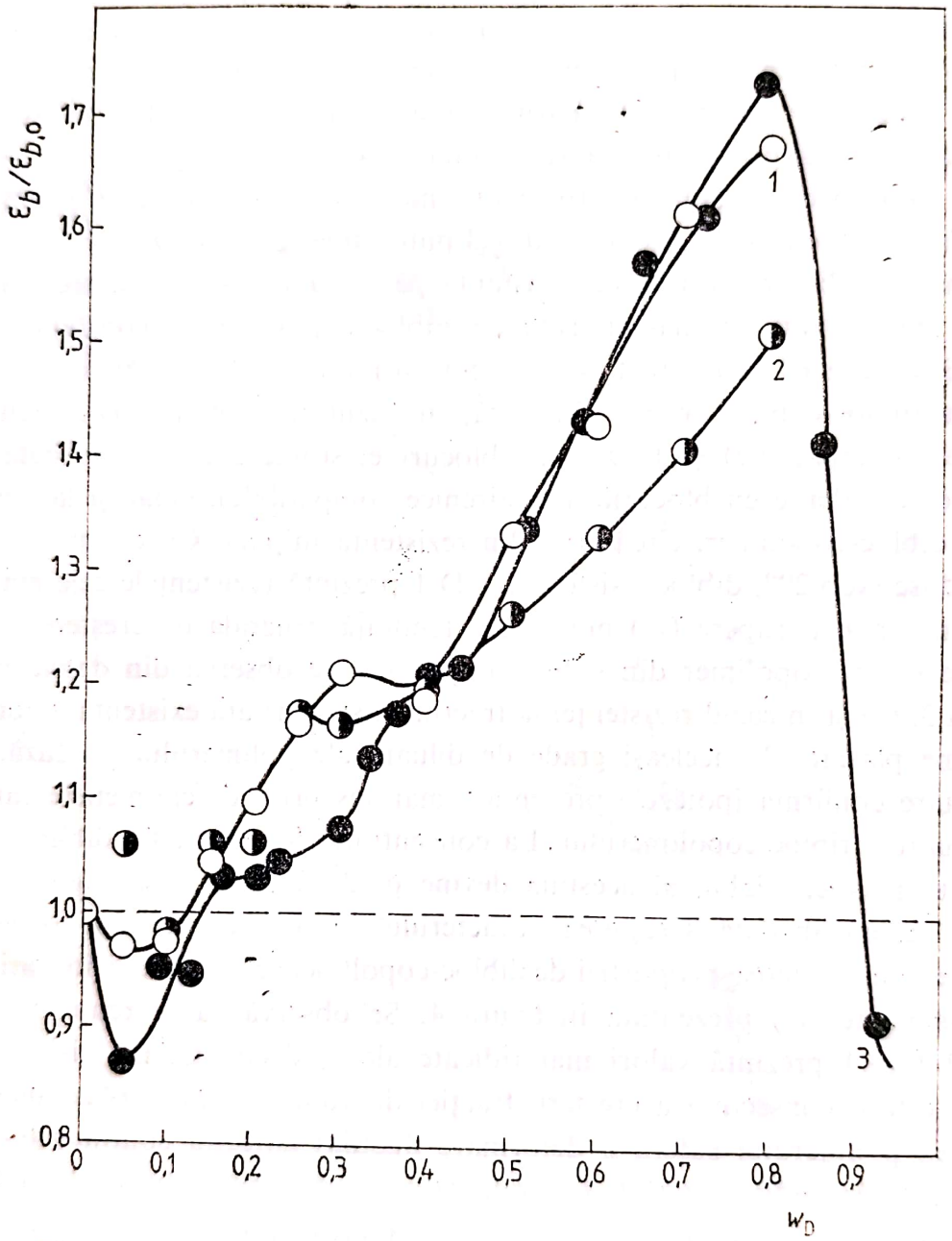


Fig. 3. — Variația alungirii la rupere cu conținutul de dibloc-copolimer. *1*. L/D-1; *2*. L/D-2; *3*. L/D-3.

altul în funcție, probabil, de compoziția dibloc-copolimerului și masa moleculară a blocurilor componente. În plus, unele maxime din domeniul concentrației ridicate de dibloc-copolimer (de exemplu la circa 60% pentru sistemul L/D-3) apar cu claritate în această reprezentaie.

Scanned with OKEN Scanner

O observație importantă este aceea că sistemele L/D-1 și L/D-2 cu blocuri polistirenice reciproc incompatibile și în care, deci, dibloc-copolimerul formează domenii plastomere separate de cele ale tribloc-copolimerului, prezintă totuși rezistențe reale la tracțiune ridicate pînă la concentrații mari de dibloc-copolimer.

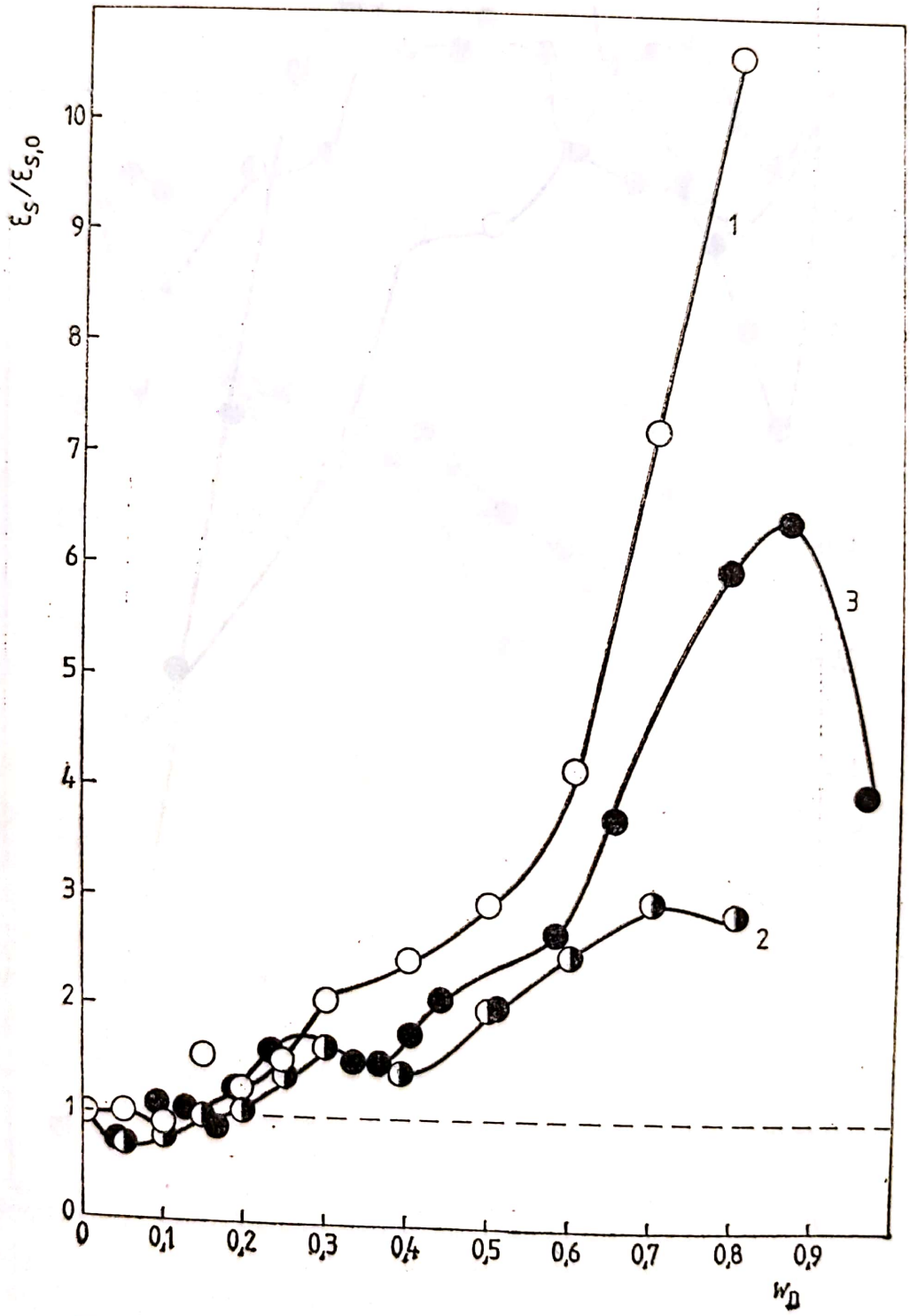


Fig. 4. — Dependența alungirii remanente de conținutul de dibloc-copolimer.

1. L/D-1; *2*. L/D-2; *3*. L/D-3.

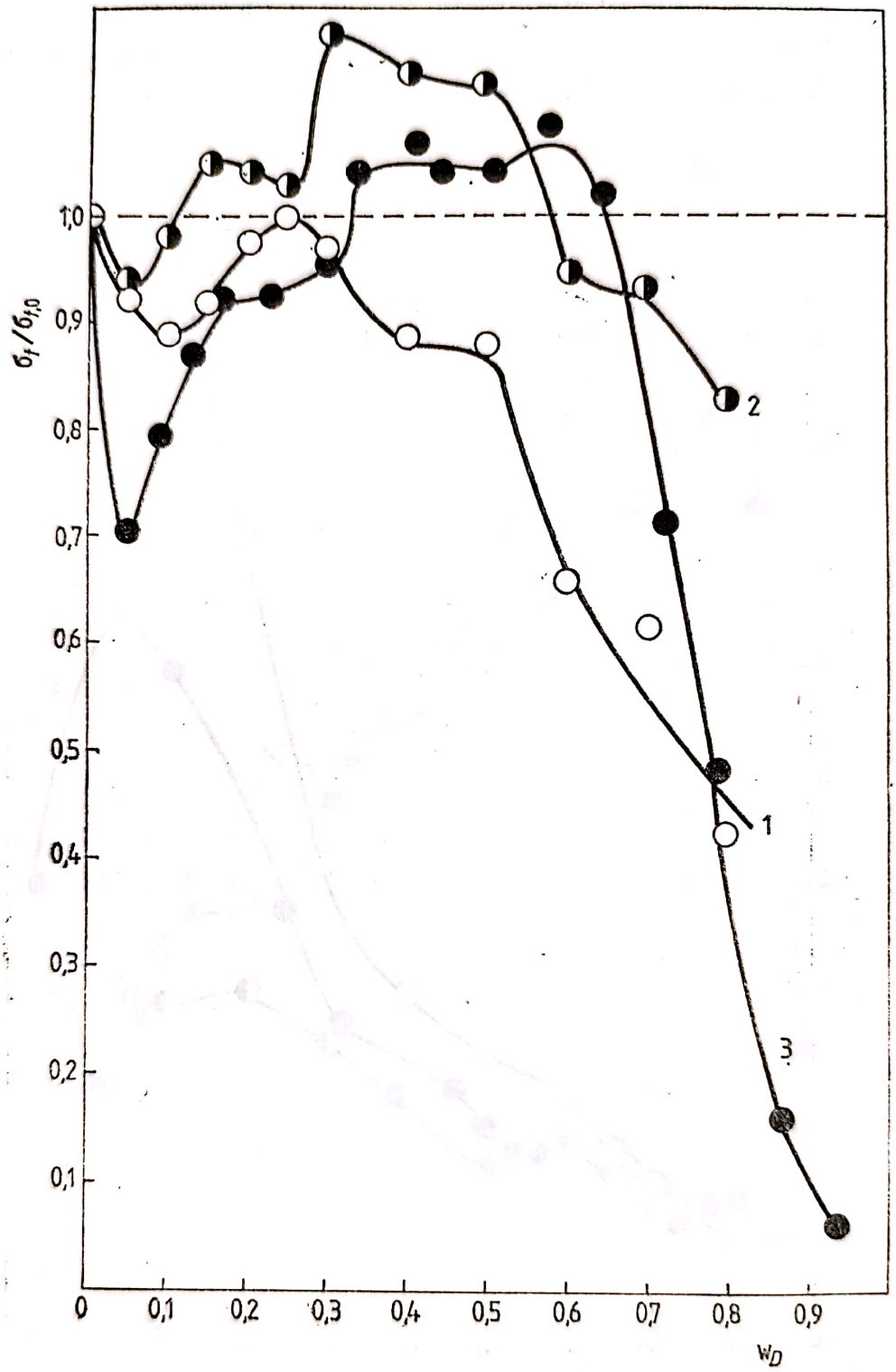


Fig. 5. — Variația rezistenței reale la tracțiune cu conținutul de dibloc-copolimer.

1. L/D-1; *2*. L/D-2; *3*. L/D-3.

Scanned with OKEN Scanner

Este probabil că în aceste sisteme domeniile polistirenice aparținînd dibloc-copolimerului acționează ca particule de șarjă activă ca și cele ale tribloc-copolimerului, fiind strîns legate în rețeaua elastică comună prin intermediul contactelor statistice *(entanglements)* între catenele polibutadienice ale dibloc-copolimerului și catenele tribloc-copolimerului. Conform teoriei lui Meier [9] chiar și catenele dibloc-copolimerului sînt, în acest caz, elastic active.

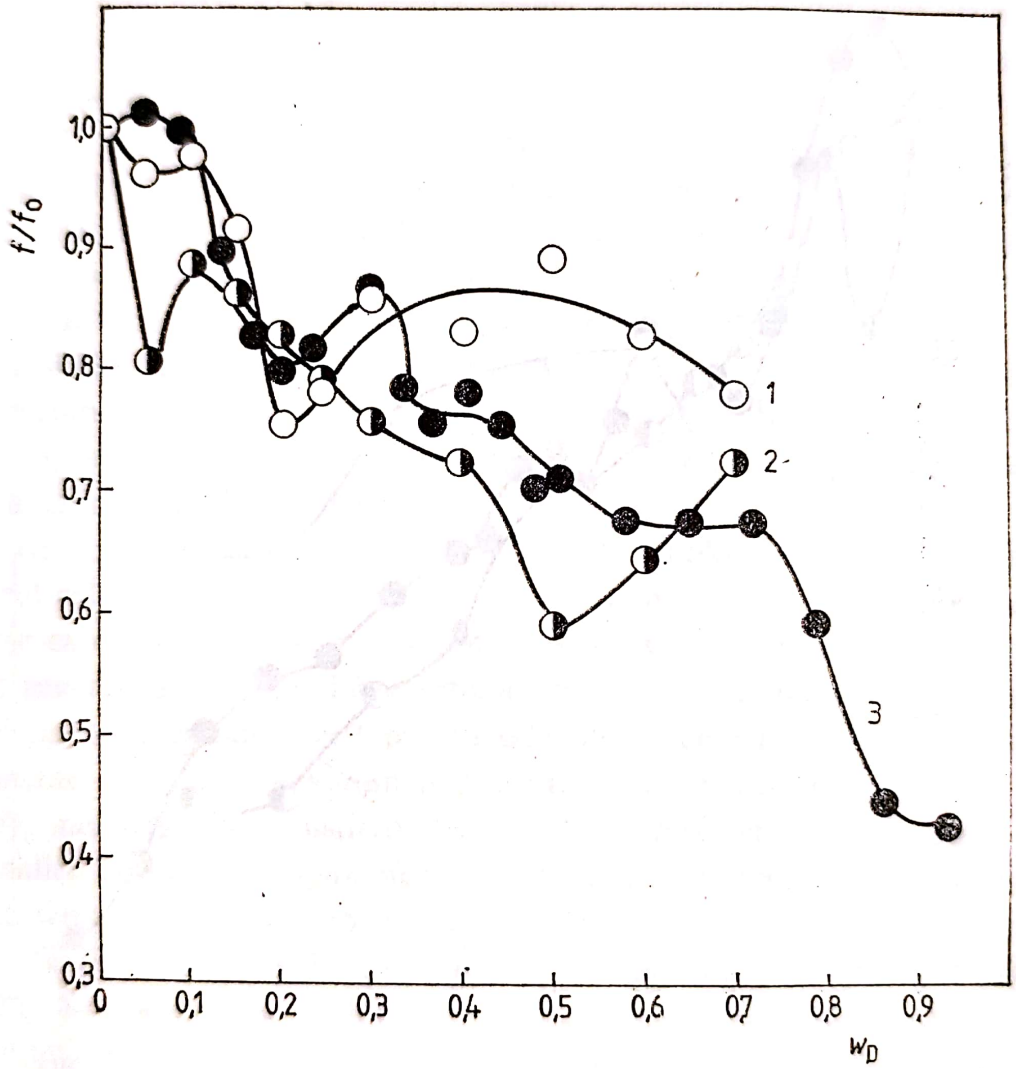


Fig. 6. — Variația modulului de tracțiune la $\lambda = 4$ cu conținutul de dibloc-copolimer.

1. L/D-1; *2.* L/D-2; *3.* L/D-3.

Modulul de tracțiune (f) (definit ca efortul unitar, raportat la secțiunea inițială a epruvetei, creat datorită forței elastice a materialului prin deformarea acestuia la un raport de întindere prestabilit) deși nu reprezintă decît foarte aproximativ o măsură a caracteristicilor elastice ale cauciucurilor, este larg folosit de către specialiștii din industrie pentru evaluarea elastomerilor. În figurile 6 și 7 este repre-

Scanned with OKEN Scanner

zentată variația modulului de tracțiune la $\lambda = 4$ și $\lambda = 6$ (alungire 300 și respectiv 500%) cu concentrația de dibloc-copolimer pentru cele trei sisteme studiate.

Se constată și în acest caz, asemenea rezistenței la tracțiune, o scădere neuniformă a modulului cu creșterea gradului de diluare. La concentrații mici de dibloc-copolimeri (circa 5%) în sistemele L/D-1 și mai ales L/D-2, modulul atinge un minim

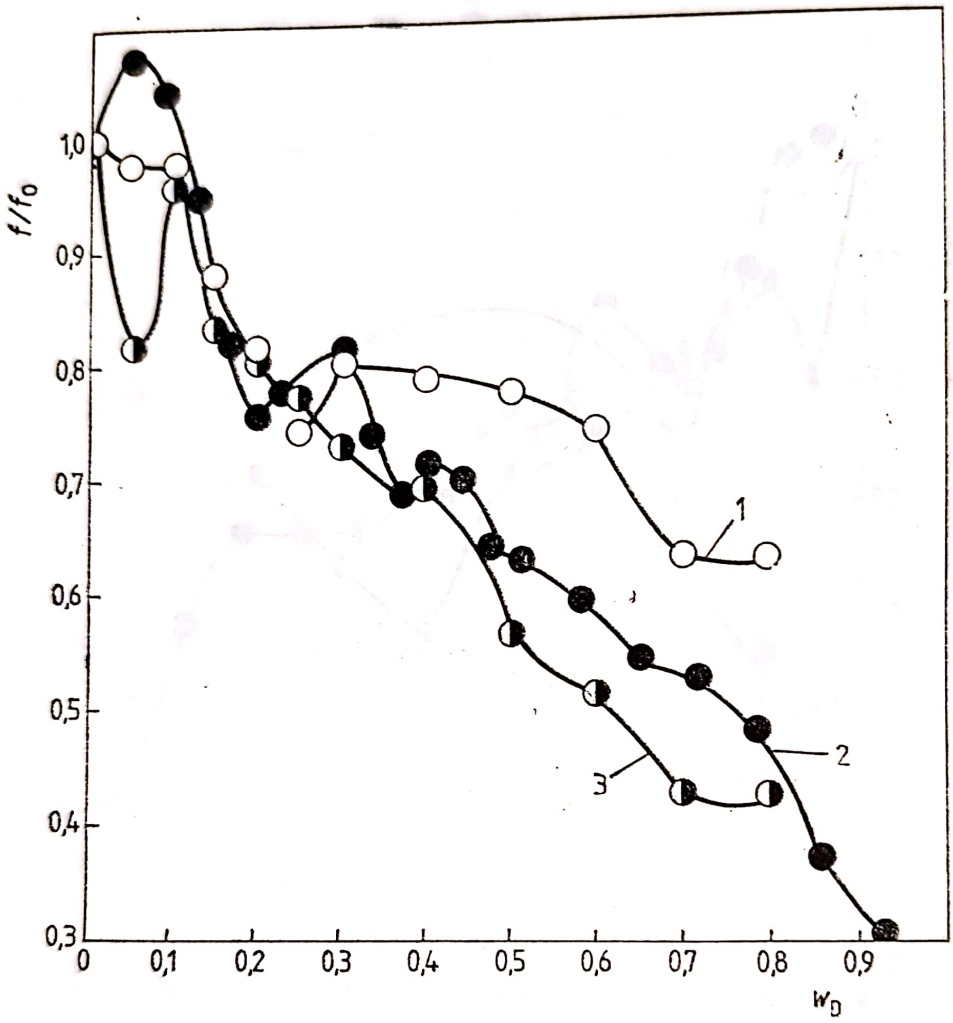


Fig. 7. — Variația modulului de tracțiune la $\lambda = 6$ cu conținutul de dibloc-copolimer.

1. L/D-1; *2.* L/D-2; *3.* L/D-3.

căruia îi corespunde un maxim pentru sistemul L/D-3 în care, așa cum s-a mai arătat, blocurile polistirenice sînt perfect compatibile, iar cele polibutadienice sînt compatibilizate. Explicația acestui fenomen, care nu apare în cazul bloc-copolimerilor diluați cu uleiuri minerale, nu este foarte evidentă. Este posibil ca efectul observat să fie legat de transformări suferite de către stratul interfacial (interfazic) spre exemplu de o mai bună separare a fazelor ca urmare a înconjurării molecu-

Scanned with OKEN Scanner

lelor rigide, pur polistirenice, ale domeniilor plastomere, de către catene polibutadienice cu masa moleculară egală cu jumătate din aceea a catenelor elastomere ale tribloc-copolimerului și deci cu o viscozitate mult mai mică, ceea ce facilitează realizarea unei interfețe mai nete. În cazul sistemelor L/D-1 și L/D-2 acest efect nu este prezent întrucît, datorită incompatibilității blocurilor polistirenice ale polimerilor participanți, nu este posibilă, în măsură suficientă, plastifierea locală a stratului interfazic prin introducerea în aceasta a catenelor polidienice ale dibloc-copolimerului. O confirmare a acestui punct de vedere pare a fi adusă de către diferența în comportare a sistemelor L/D-1 și L/D-2. În cazul sistemului L/D-1 minimul modulului de tracțiune este considerabil mai puțin pronunțat, ca urmare a acțiunii plastifiante a blocului polibutadienic, a cărui masă moleculară este, față de aceea a blocului central al tribloc-copolimerului, mai scăzută , astfel încît, dacă se iau în considerație numai homopolimerii corespunzători, raportul viscozităților lor în topitură ar fi de circa 1: 6. Totuși, este probabil că în stratul interfazic, datorită incompatibilității blocurilor polibutadienice, concentrația de catene cu masă mai mică provenind din dibloc-copolimer este relativ redusă. În cazul sistemului L/D-2, datorită faptului că blocurile polibutadienice ale celor doi polimeri au practic aceeași lungime, efectul de plastifiere este absent.

În domeniul concentrațiilor mai ridicate de dibloc-copolimer se constată, ca și în cazul celorlalți indicatori mecanici analizați mai sus, o succesiune de maxime și minime care pot fi atribuite cauzelor deja menționate și care se suprapun peste scăderea generală a modulului de tracțiune. În cazul sistemului L/D-1 această scădere este mai puțin accentuată decît pentru celelalte sisteme probabil datorită creșterii concomitente a fracției de volum a polistirenului, întrucît polimerul D-1 este cu circa 25% mai bogat în polistiren decît tribloc-copolimerul L.

Analiza curbelor alungire-efort pentru sistemele cercetate dă informații interesante privind structura acestor sisteme. În figura 8 se prezintă o serie de curbe de acest fel pentru sistemul L/D-1 la concentrații de dibloc-copolimer cuprinse între 30 și 80%. Se observă că, în timp ce la 30% dibloc-copolimer curba alungire-efort este continuă, la concentrații de peste 40% D-1 apare un fenomen de fluaj și o discontinuitate a curbei la valori mari ale lui ε. Aceste fenomene se accentuează cu creșterea conținutului de dibloc-copolimer din amestec și pot fi explicate prin formarea unei faze continue de dibloc-copolimer (mai exact a două faze continue interpenetrante de dibloc- și tribloc-copolimer). La solicitarea mecanică a materialului cele două faze răspund în mod diferit: faza de dibloc-copolimer are un caracter plastic, caracterizat prin alungiri la rupere mici, în timp ce faza de tribloc-copolimer are un caracter înalt elastic. La începutul deformării are loc distrugerea mecanică a fazei de dibloc-copolimer, iar în continuare deformarea este preluată de către cauciuc. Caracterul compozit al amestecurilor apare evident și în cazul sistemului

Scanned with OKEN Scanner

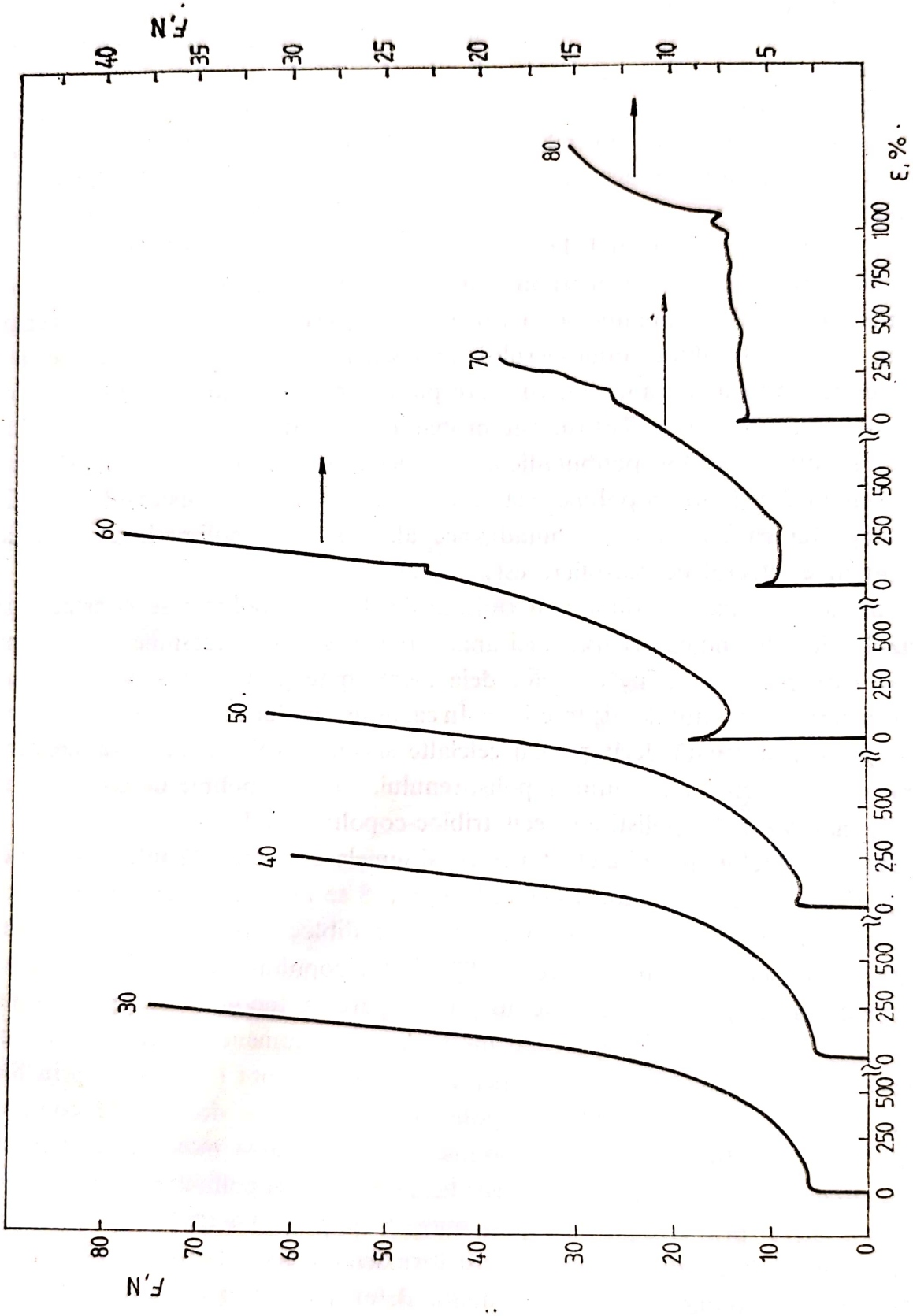


Fig. 8. — Curbele alungire-efort pentru o serie de epruvete din sistemul L/D-1. Conținutul de dibloc-copolimer (%) este marcat pe curbe.

Scanned with OKEN Scanner

L/D-2 pentru care o serie de curbe alungire-efort la concentrații crescătoare de dibloc-copolimer sînt prezentate în figura 9. Spre deosebire de acestea, curbele redate în figura 10 pentru sistemul L/D-3 reflectă pe tot intervalul de concentrații o comportare omogenă. Deși efectul plastifiant al dibloc-copolimerului se accentuează pe

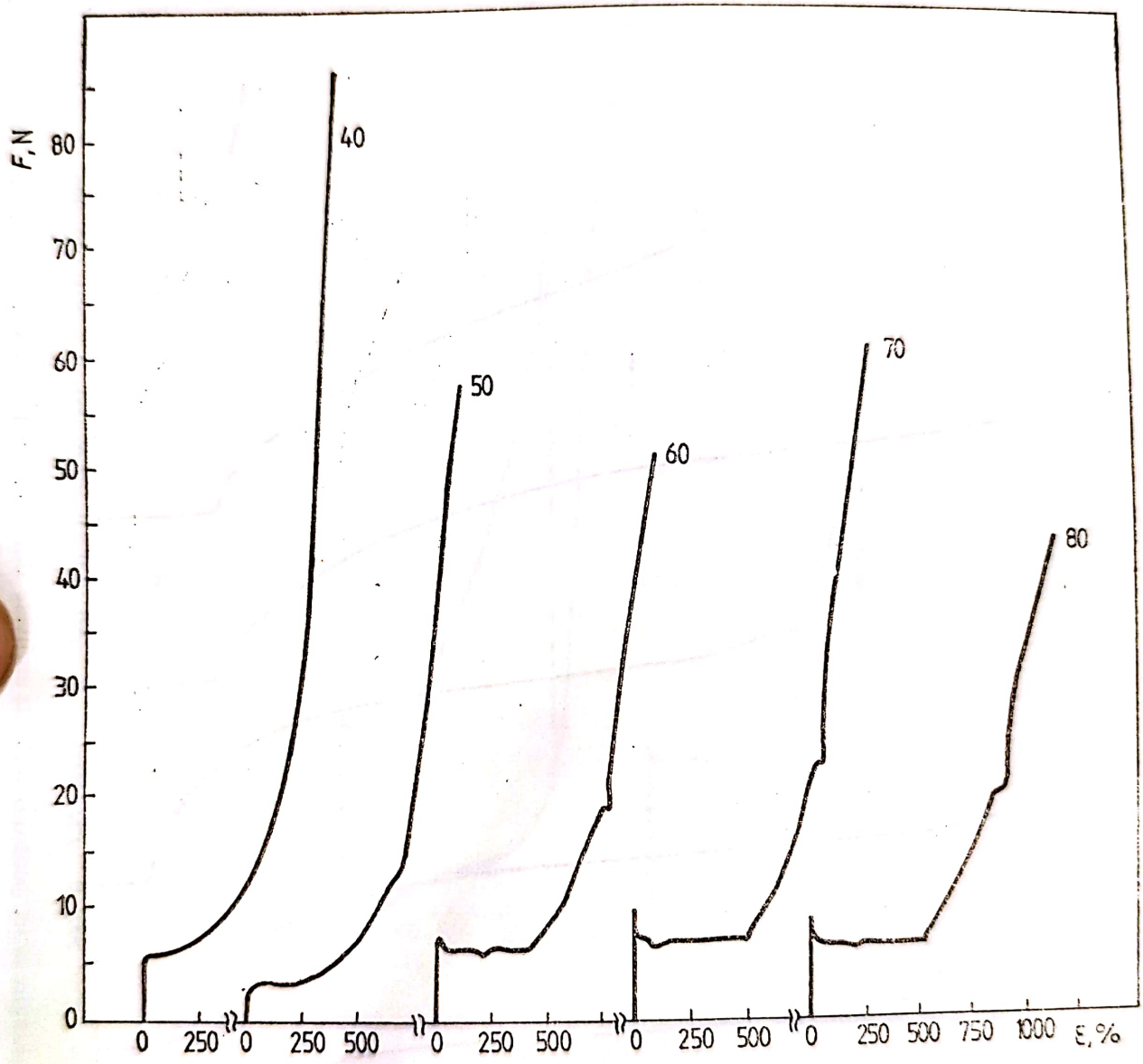


Fig. 9. — Curbele alungire-efort pentru o serie de epruvete din sistemul L/D-2. Conținutul de dibloc-copolimer (%) este marcat pe curbe.

măsură ce crește concentrația sa în amestec, caracterul mixt plastic-elastic menționat anterior în cazul celorlalte două sisteme este absent. Alura curbelor alungire-efort confirmă deci compatibilitatea polimerilor din sistemul L/D-3 și incompatibilitatea celor din sistemele L/D-1 și L/D-2.

Scanned with OKEN Scanner

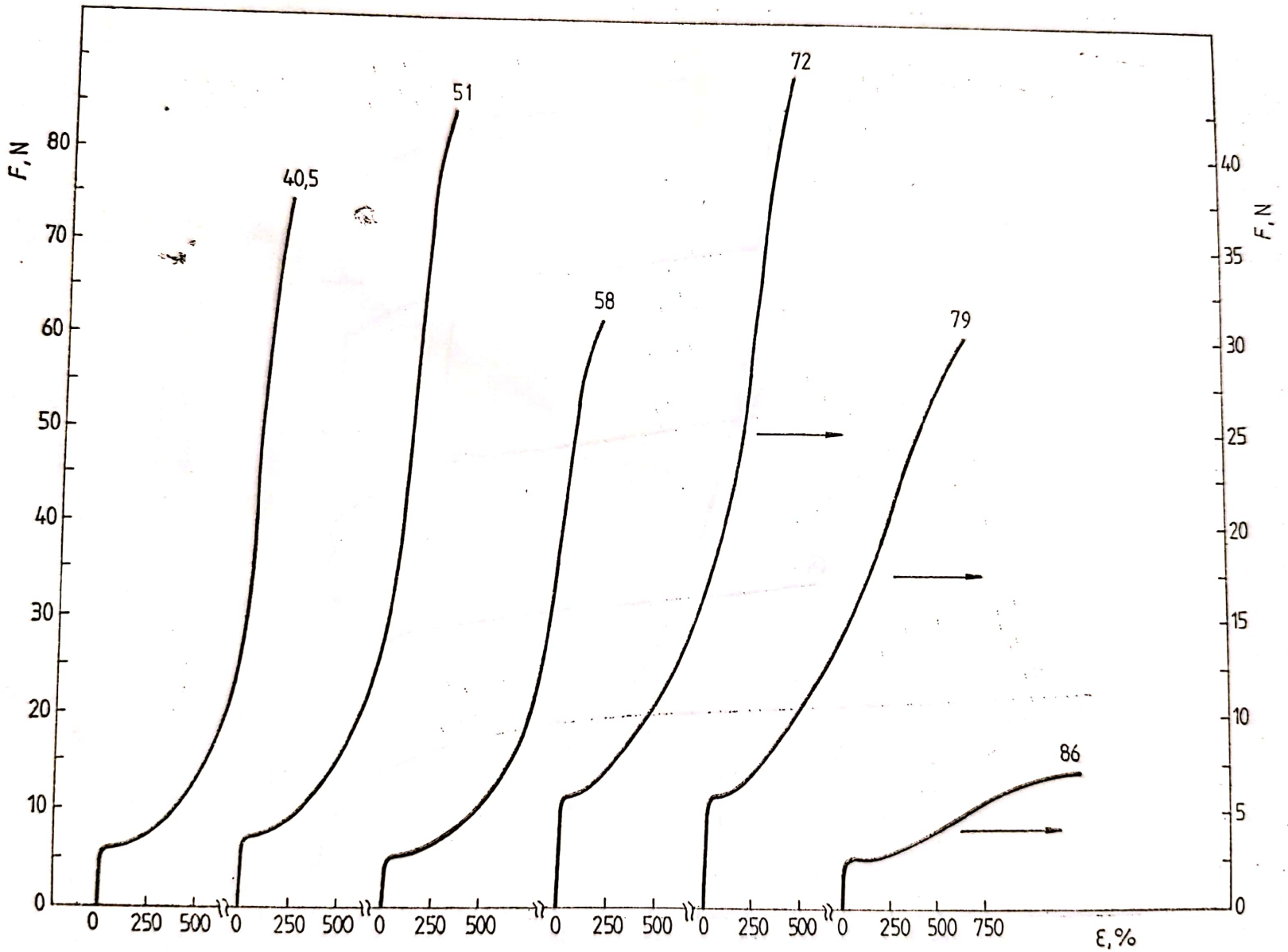


Fig. 10. — Curbele alungire-efort pentru o serie de epruvete din sistemul L/D-3. Conținutul de dibloc-copolimer (%) este marcat pe curbe.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă amestecuri din sistemele L/D-1 și L/D-2 sînt supuse la o preextensie suficient de amplă pentru distrugerea continuității fazei de dibloc-copolimer, materialul se comportă la cea de-a doua tracțiune ca un sistem omogen. Acest efect

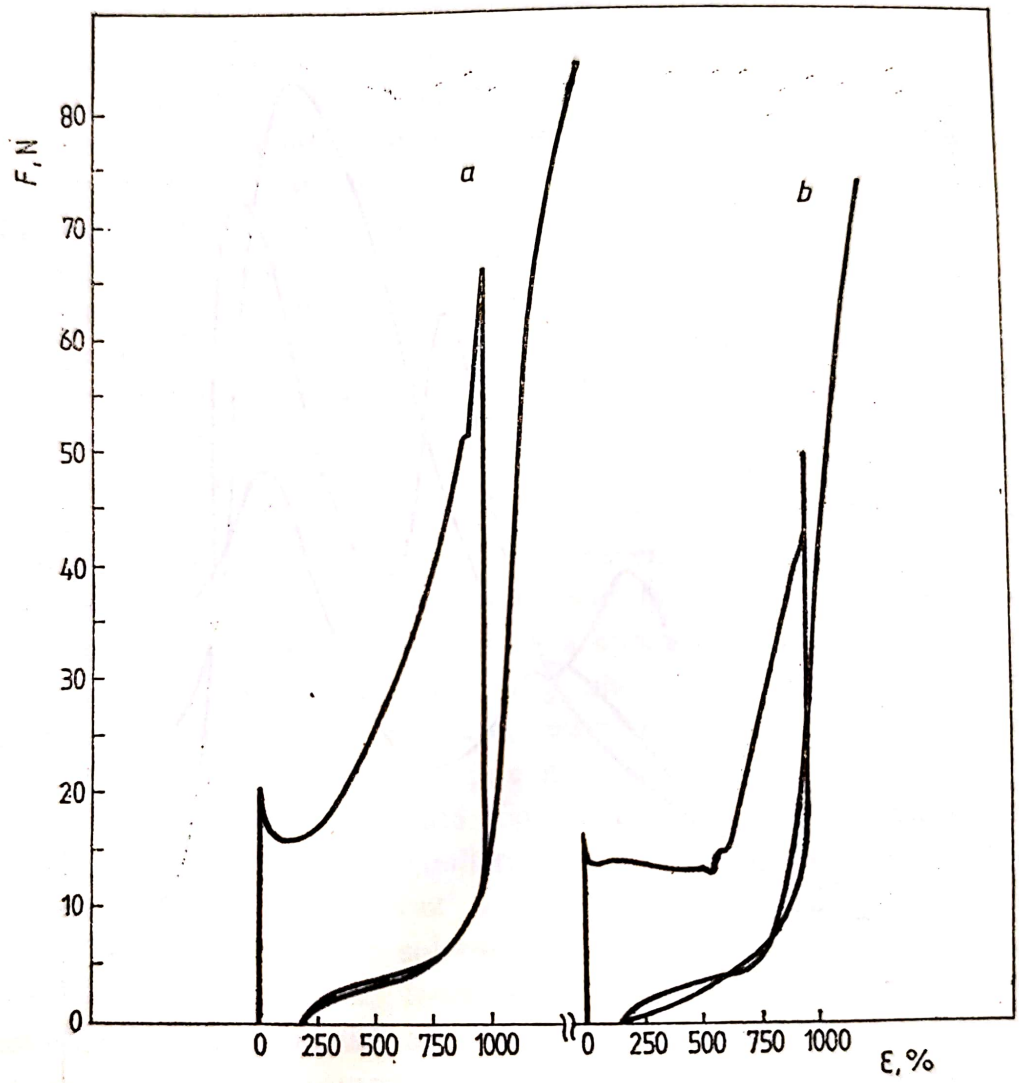


Fig. 11. — Curbele alungire-efort pentru epruvete preextinse la 80% din alungirea la rupere.

a. L/D-1, 60% dibloc-copolimer; *b*. L/D-2, 80% dibloc-copolimer.

este ilustrat prin curbele prezentate în figura 11 pentru două epruvete conținînd 60% dibloc-copolimer D-1, respectiv 80% dibloc-copolimer D-2, alungite în primul ciclu la circa 80% din alungirea la rupere, iar după revenire alungite din nou pînă la rupere. Se constată în cel de-al doilea ciclu dispariția atît a fluajului cît și a dis-

Scanned with OKEN Scanner

continuității caracteristice fazei continue de dibloc-copolimer, ceea ce arată că deformarea este preluată exclusiv de rețeaua elastică a tribloc-copolimerului.

Aria curbelor de histereză închise de primul ciclu de deformare prezintă, după cum se vede din figura 12, variații semnificative cu conținutul de dibloc-

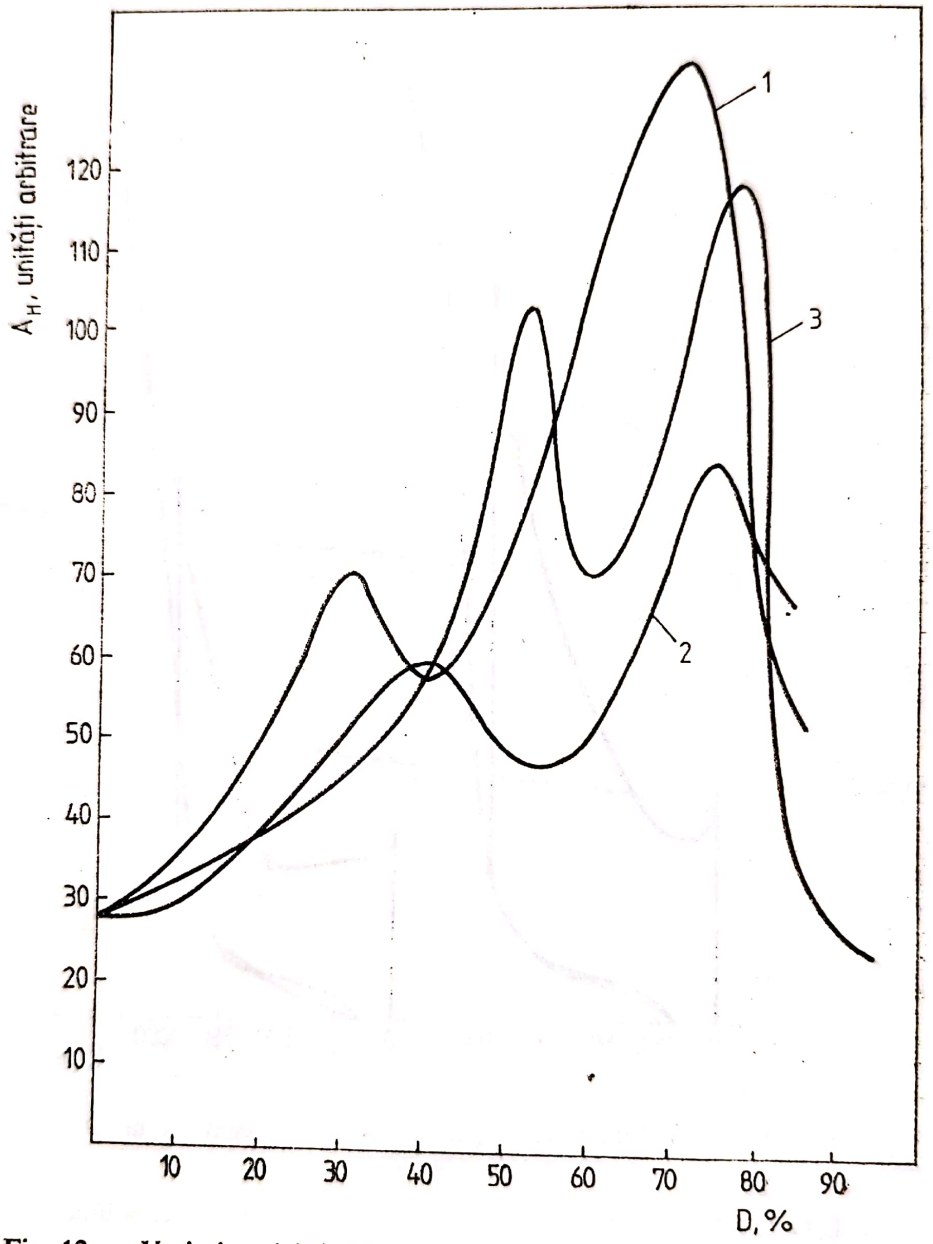


Fig. 12. — Variația ariei de histereză la alungire cu 80% din alungirea la rupere în funcție de conținutul de dibloc-copolimer.
1. L/D-1; *2*. L/D-2; *3*. L/D-3.

copolimer. În toate cele trei cazuri curbele au două maxime, minimul dintre acestea situîndu-se aproximativ în domeniul de concentrații la care se produce formarea rețelei interpenetrante de di- și tribloc-copolimer.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru obținerea unor informații suplimentare asupra rețelei elastice a tribloc-copolimerilor conținînd dibloc-copolimer, au fost efectuate studii de gonflare, utilizînd ca penetrant izo-octan.

Gonflarea rețelelor elastice reprezintă o metodă eficace pentru obținerea unor informații privind densitatea și structura acestora. În cazul bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici la care coeziunea rețelei se realizează prin intermediul forțelor fizice care acționează în domeniile plastomere, alegerea solventului de gonflare este critică întrucît acesta trebuie să pătrundă în matricea elastomeră, lăsînd în același timp intacte domeniile polistirenice.

Primele studii de gonflare a tribloc-copolimerilor S-B-S efectuate de Bishop și Davison [10] au arătat că această condiție este îndeplinită de izo-octan (2,2,4-trimetil-pentan), 2,4-dimetil-pentan și neohexan (2,2-dimetil-butan). În studiile întreprinse am folosit drept agent de gonflare izo-octanul la temperatura de 30°C. În acest solvent polibutadiena este complet solubilă la orice concentrație, la mase moleculare ale polimerului sub 120 000 $g \cdot mol^{-1}$ [11]. Studiile de gonflare au fost efectuate măsurînd cu ajutorul unui catetometru creșterea în lungime a unor epruvete de 10 mm prinse între cleme și menținute sub o ușoară tensiune constantă. Efortul unitar nu a depășit 10 $g \cdot cm^{-2}$ (pe epruveta negonflată).

Imersarea epruvetelor în izo-octan și măsurarea lungimii acestora s-au realizat cu ajutorul unei variante modificate a aparatului propus de Janáček [12]. Într-o altă serie de determinări gradul de gonflare s-a determinat gravimetric măsurînd greutatea unor epruvete înainte de imersare și la anumite intervale de timp după imersare în izo-octan. Prin ambele metode s-a constatat o gonflare rapidă în prima etapă a procesului, urmată fie de încetarea gonflării prin atingerea unui palier, fie de continuarea gonflării cu o viteză mult mai mică decît în prima etapă. În acest ultim caz se presupune că, prin penetrarea rețelei elastice de către moleculele de solvent se creează eforturi suficient de puternice la nivel molecular pentru ca, începînd de la un grad de gonflare critic, să se producă ruperi mecano-chimice ale catenelor elastomere care formează rețeaua. Dacă acest fenomen apare, gradul de gonflare (respectiv lungimea sau greutatea) de echilibru se determină prin extrapolarea la intersecție a celor două ramuri ale curbei de gonflare (fig. 13). În figura 14 sînt prezentate rezultatele testelor de gonflare efectuate pe amestecul de di- și tribloc-copolimeri. Gradul de gonflare este exprimat ca $1 - \varphi_R$, unde φ_R este fracția de volum a polibutadienei în rețeaua elastică gonflată. Se observă că sistemele L/D-2 și L/D-3 au o comportare foarte apropiată. Comportarea diferită a sistemului L/D-1 se poate explica în felul următor: cu creșterea procentului de dibloc-copolimer crește fracția de volum a polistirenului în amestec, ceea ce este echivalent cu creșterea conținutului de șarjă activă într-un cauciuc vulcanizat convențional. După cum se știe, cu cît conți-

Scanned with OKEN Scanner

nutul de șarjă activă este mai mare, cu atît gradul de gonflare este mai redus din cauza imobilizării particulelor de elastomer pe suprafața particulelor de șarje. Gradul de gonflare crește puternic în cazul acestui sistem începînd de la 60 % conținut de dibloc, datorită faptului că începe să se producă dezagregarea rețelei elastice puternic diluată cu dibloc-copolimer. Dealtfel în sistemul L/D-1 nici nu s-au putut face determinări la conținut mai mare de 80 % dibloc-copolimer, deoarece polimerul devine friabil și nu mai poate fi manipulat.

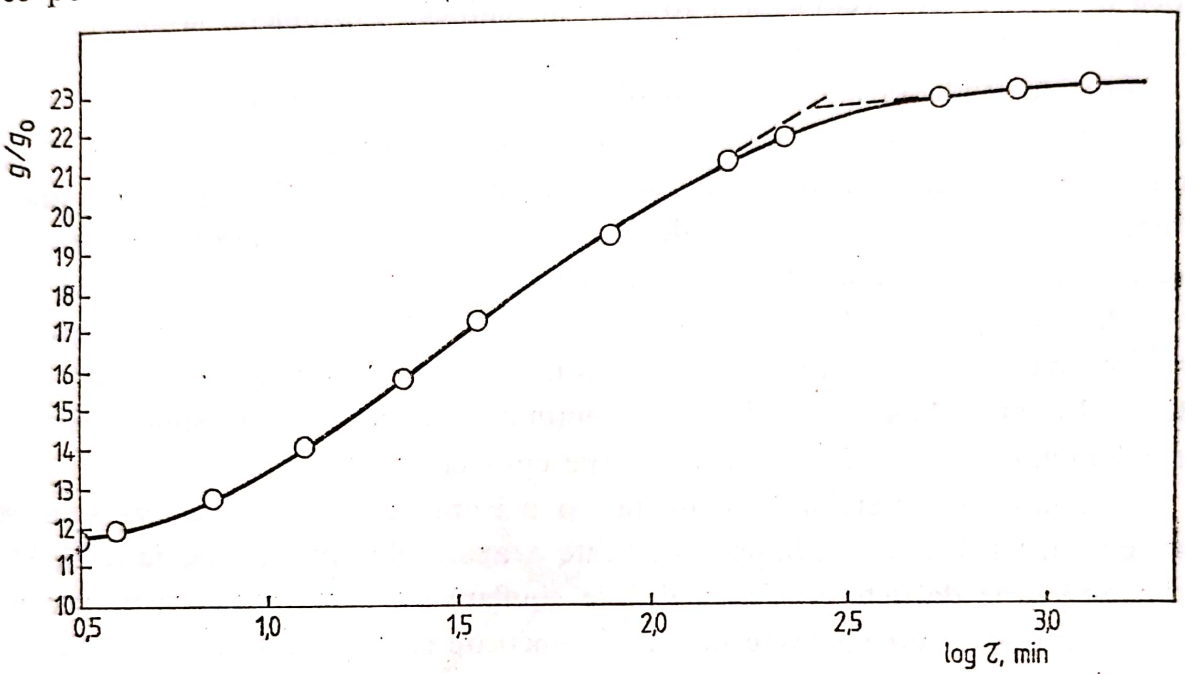


Fig. 13. — Variația în timp a gradului de gonflare în izo-octan a tribloc-copolimerului L la 30°C.

În studiile noastre am pornit de la presupunerea că din cauza creșterii numărului de capete libere, gradul de gonflare trebuie să varieze sensibil cu conținutul de dibloc-copolimer începînd încă de la procente mici de dibloc. După cum se poate constata, efectul deși există, apare semnificativ numai la concentrații mai mari de 30 %. Aceasta indică pe de o parte, rolul important al punctelor de contact între segmentele ghemului statistic în rețeaua elastomeră, iar pe de altă parte faptul că diblocul se integrează în rețeaua elastică a triblocului, în sensul că lanțurile polibutadienice ale dibloc-copolimerului formează *entanglements* cu cele ale tribloc-copolimerului și deci participă la formarea rețelei elastice. O altă concluzie este că gonflarea nu poate fi utilizată ca metodă analitică de determinare a gradului de impurificare cu dibloc a tribloc-copolimerilor.

Comportarea reologică a amestecurilor de tri- și dibloc-copolimeri a fost studiată în topitură la temperatura de 170°C cu ajutorul unui reometru capilar Instron, într-un interval larg de viteze de forfecare, utilizîndu-se o capilară cu un raport L/D ridicat (6″ × 0,02″) pentru care efectele de capăt sînt nule.

Scanned with OKEN Scanner

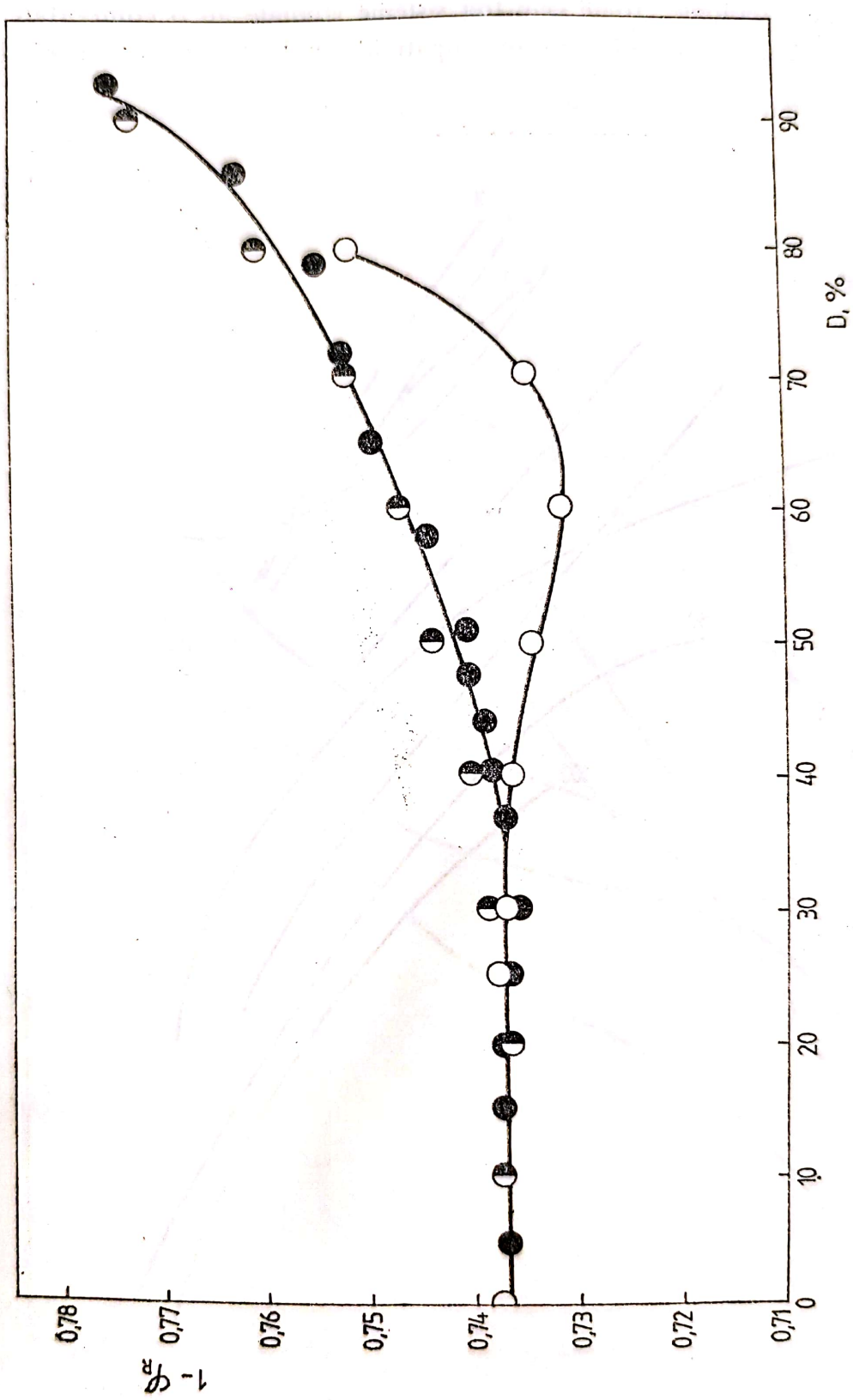


Fig. 14. — Variația gradului de gonflare în izo-octan cu conținutul de dibloc-copolimer.

○ L/D-1; ◑ L/D-2; ● L/D-3.

Scanned with OKEN Scanner

Din curbele log η-log τ prezentate în figurile 15—17 se poate constata că, din punct de vedere reologic, toate cele trei sisteme studiate au o comportare caracteristică amestecurilor de polimeri incompatibili. În toate cazurile, la eforturi de

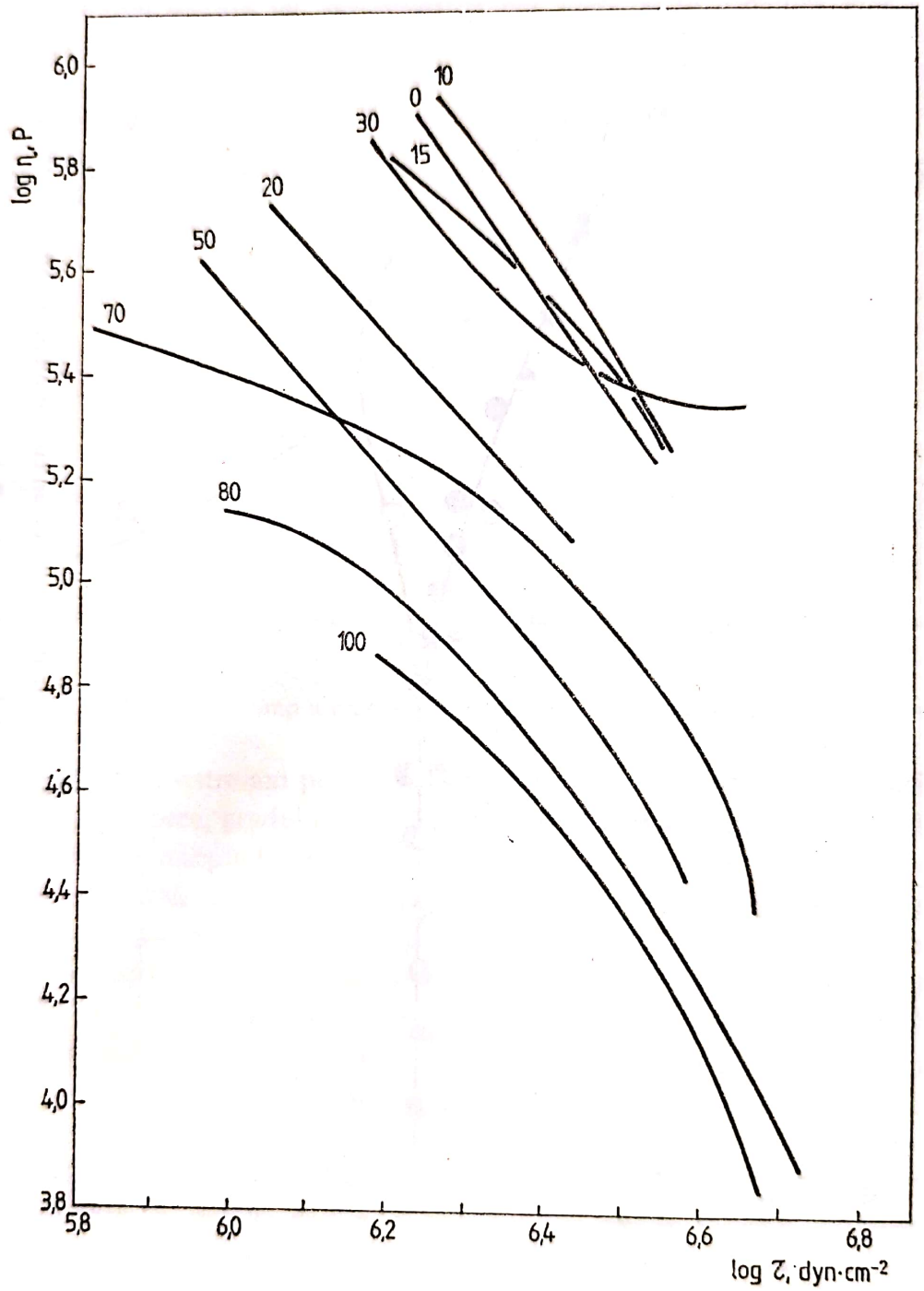


Fig. 15. — Curbele reologice pentru sistemul L/D-1. Conținutul de dibloc-copolimer (%) este marcat pe curbe (t = 170°C).

Scanned with OKEN Scanner

forfecare care depășesc valoarea de circa 3×10^6 dyn·cm^{-1} apare fenomenul de alunecare la perete care s-a constatat și în studiul reologic al bloc-copolimerilor cu rețele diluate cu uleiuri minerale [13, 14], deși la amestecurile de tri- și dibloc-copolimeri alunecarea la perete intervine la eforturi de forfecare mai ridicate. Toate cele trei sisteme prezintă din acest motiv discontinuități ale curbelor reologice.

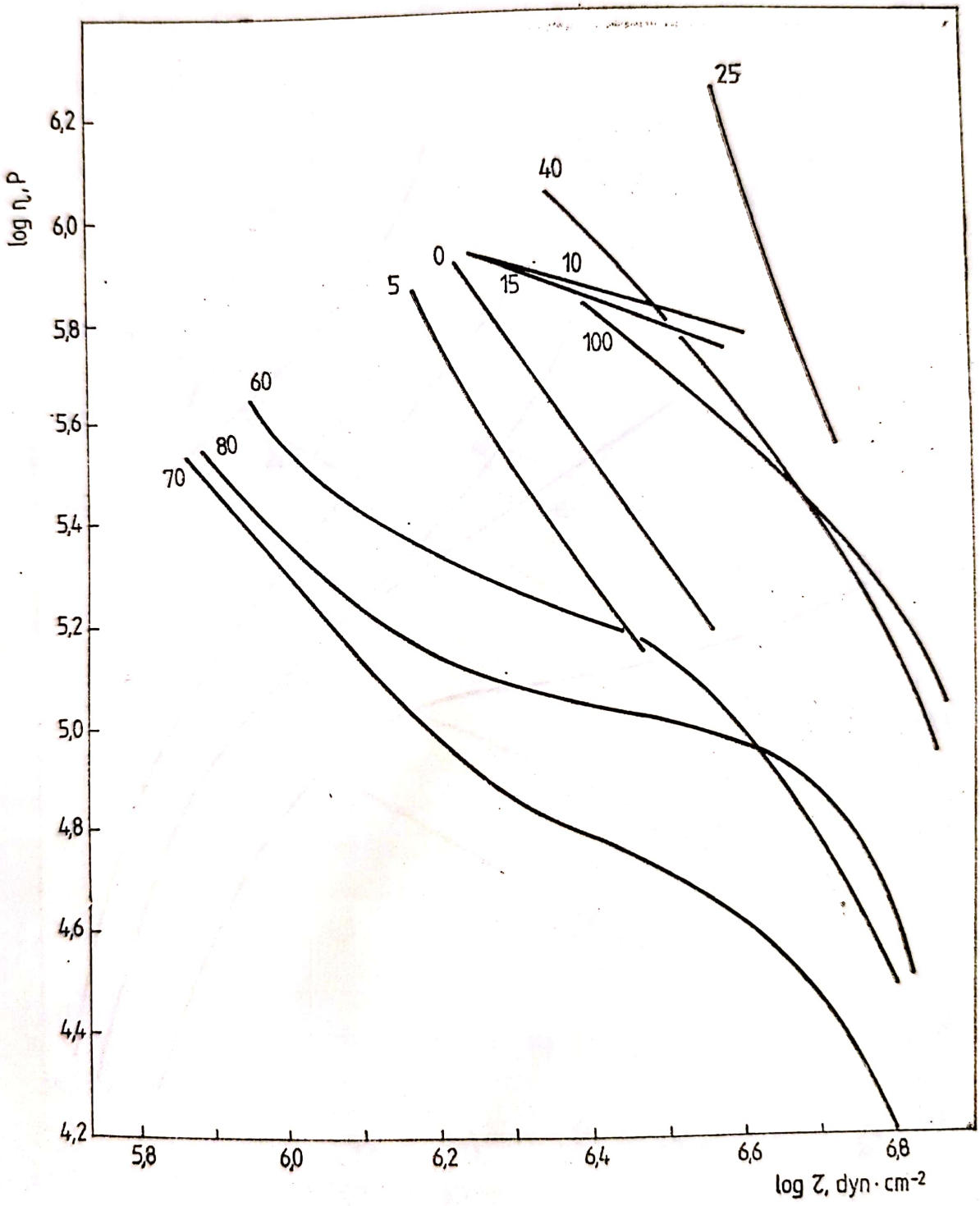


Fig. 16. — Curbele reologice pentru sistemul L/D-2. Conținutul de dibloc-copolimer (%) este marcat pe curbe (t = 170°C).

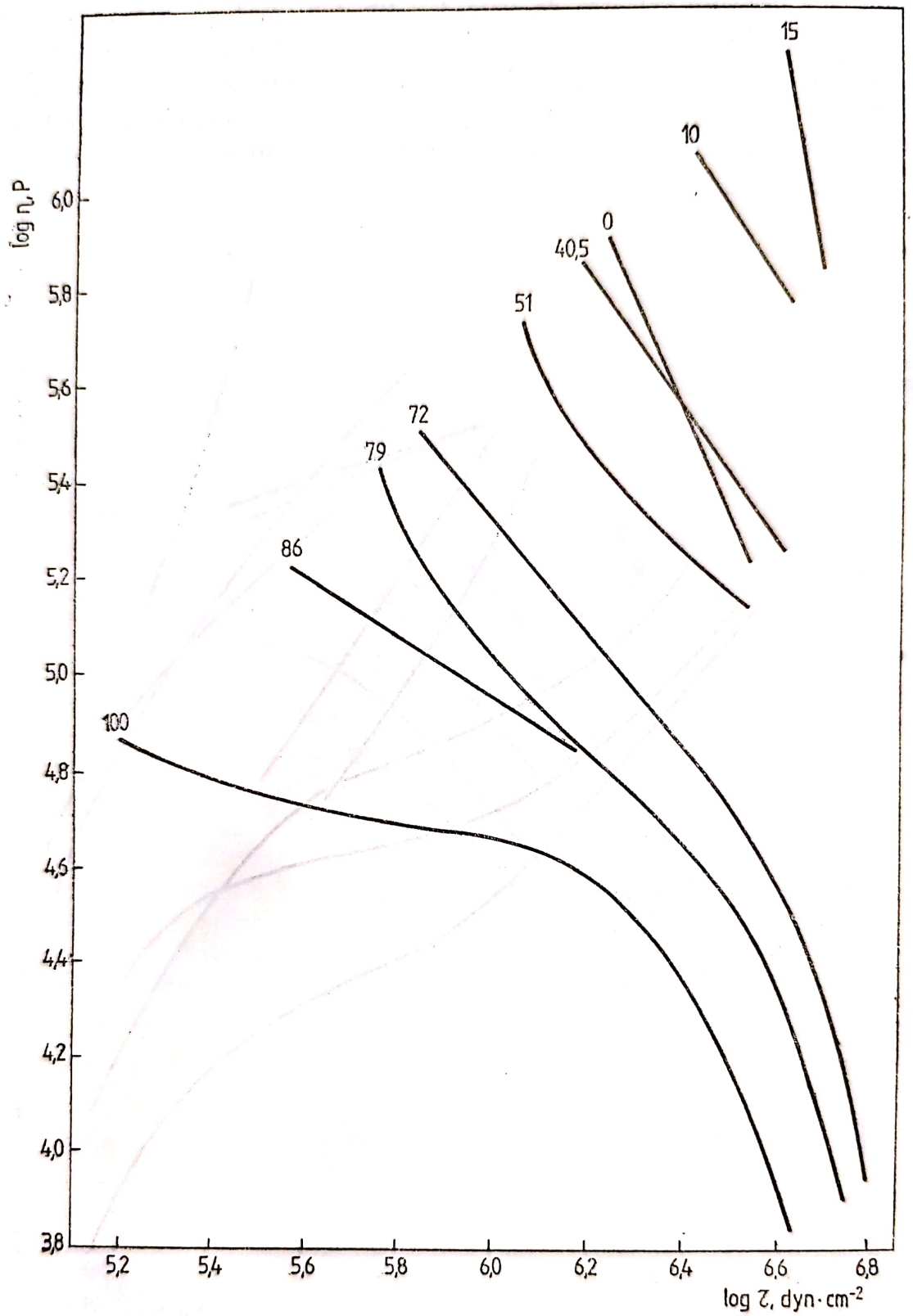


Fig. 17. — Curbele reologice pentru sistemul L/D-3. Conținutul de dibloc-copolimer (%) este marcat pe curbe (t = 170°C).

Scanned with OKEN Scanner

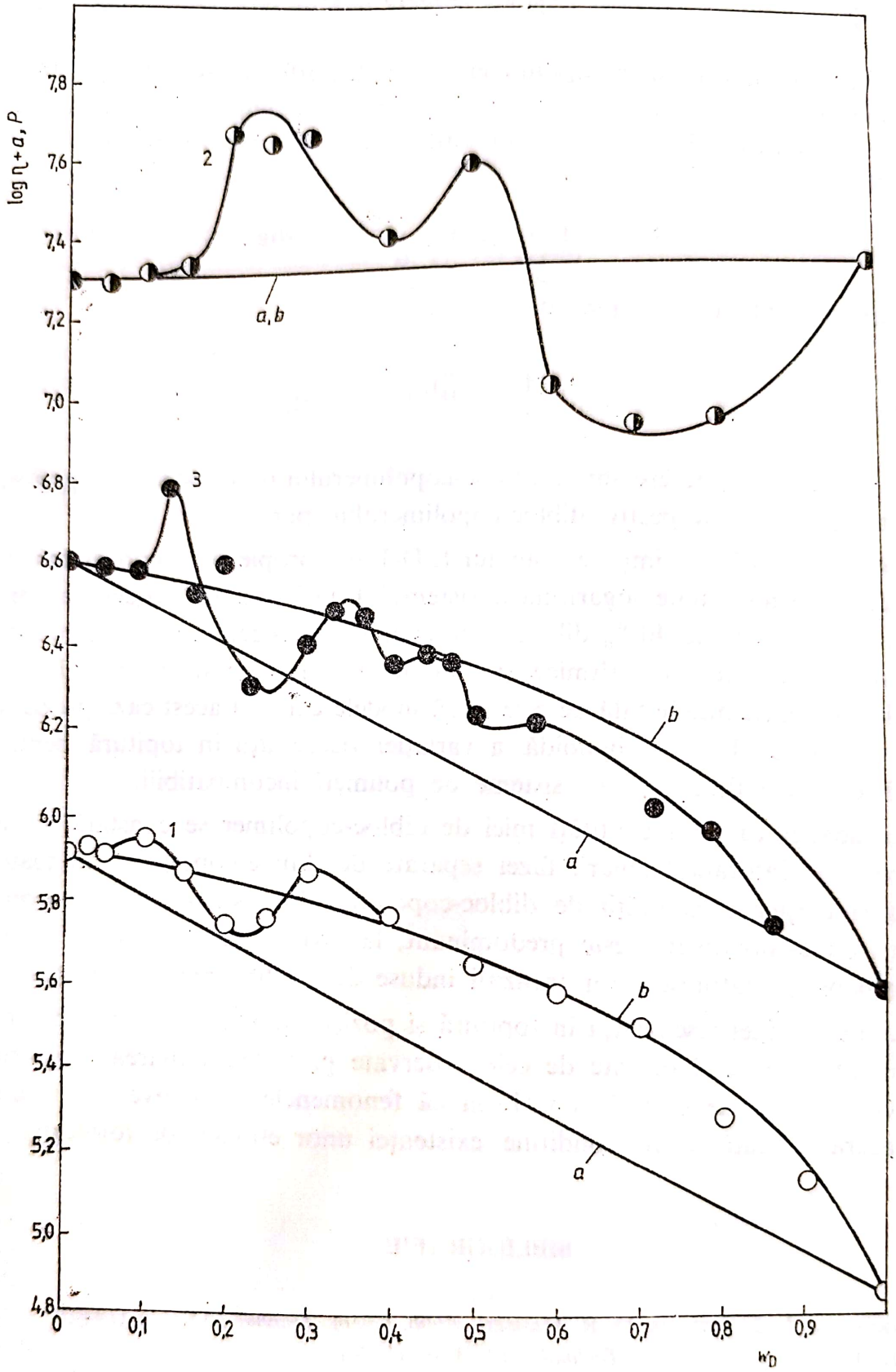


Fig. 18. — Variația viscozității în topitură la $t = 170°C$ și viteza de forfecare $\dot{\gamma} = 2{,}071\ s^{-1}$ cu conținutul de dibloc-copolimer.
1. L/D-1, $a = 0$; *2*. L/D-2, $a = 1{,}4$; *3*. L/D-3, $a = 0{,}7$
(*a*. aditivitate logaritmică; *b*. aditivitate simplă).

Scanned with OKEN Scanner

Variația viscozității în topitură la viteza de forfecare de 2,07 s^{-1} în funcție de concentrația de dibloc-copolimer (ca fracție de greutate) este prezentată în figura 18. Pentru comparație se dau curbele corespunzătoare relațiilor de aditivitate logaritmică (a):

$$\log \eta = (1 - w_D) \log \eta_T + w_D \log \eta_D,$$

respectiv de aditivitate simplă (b)

$$\eta = (1 - w_D)\eta_T + w_D\eta_D,$$

unde w_D este fracția de greutate a dibloc-copolimerului în amestec, iar η_T și η_D sînt viscozitățile tri- și respectiv dibloc-copolimerului pur.

Se observă că, în timp ce sistemul L/D-1 se apropie de comportarea prezisă de modelul de aditivitate logaritmică, sistemul L/D-3 are, în special începînd de la concentrații de peste 40 % dibloc-copolimer în amestec, o comportare intermediară între aditivitatea logaritmică și aditivitatea simplă, iar sistemul L/D-2 prezintă abateri foarte ample față de cele două modele care, în acest caz, prezic valori foarte apropiate. Forma sigmoidă a variației viscozității în topitură pentru sistemul L/D-2 este tipică pentru sisteme de polimeri incompatibili.

La adăugarea unor cantități mici de dibloc-copolimer se constată o creștere de viscozitate datorată formării fazei separate de dibloc-copolimer. În toate cele trei cazuri creșterea cantității de dibloc-copolimer din sistem duce, în domeniul în care tribloc-copolimerul este predominant, la apariția unor maxime și minime care probabil se datoresc unor tranziții induse de modificarea compoziției.

Alura variației viscozității în topitură și poziția maximelor și minimelor înregistrate sînt în general diferite de cele observate prin determinarea proprietăților mecanice. Aceasta ne duce la concluzia că fenomenele respective sînt diferite la temperatură ridicată și în condițiile existenței unor eforturi de forfecare.

BIBLIOGRAFIE

1. P. Dreyfuss, L. J. Fetters, D. R. Hansen, *Rubb. Chem. Technol.*, **53**, 728 (1980).
2. H. L. Hsieh, *Rubb. Chem. Technol.*, **49**, 1305 (1976).
3. L. J. Fetters, B. L. Meyer, D. McIntyre, *Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2079 (1972).
4. M. Morton, L. J. Fetters, F. C. Schwab, C. R. Strauss, R. F. Kammereck, SRS-4, p. 70, Rubber and Technical Press, London, 1969.
5. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, *Materiale plastice*, **17**, 209 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

6. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 sept. 1981.
7. A. I. Marei, S. K. Kurliand, B. G. Baburin, I. P. Zhuravleva, O. A. Nezabudkina, în „Fizicheskie i Mekh. Svoistva Novykh Elast.", ed. A. I. Marei, TSNIITEneftekhim, Moskva 1978, p. 124.
8. T. L. Smith, R. A. Dickie, *Rubb. Chem. Technol.*, **42**, 1257 (1969).
9. D. J. Meier, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B. 17**, 181 (1980).
10. E. T. Bishop, S. Davison, *J. Polym. Sci.*, **C 26**, 59 (1969).
11. G. Delmas, P. de St.-Romain, *Polym. Preprints.*, **15**, *2*, 261 (1974).
12. J. Janáček, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **26**, 2981 (1961).
13. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Dobrescu, R. Bordeianu, P. Ghioca în: E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, București, 1981.
14. E. Ceaușescu, V. Dobrescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, R. Stancu, în acest volum, p. 338.

BLOC-COPOLIMERI CU REȚELE DILUATE. EFECTUL COMBINAT AL ULEIULUI ȘI DIBLOC-COPOLIMERILOR ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELASTOMERILOR TERMOPLASTICI

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA,
IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU, E. BUZDUGAN

În multe cazuri elastomerii termoplastici butadien-stirenici rezultă din sinteză impurificați cu cantități variabile de homopolimer stirenic și dibloc-copolimer. Ultimul are un efect nefavorabil asupra proprietăților mecanice ale cauciucurilor termoplastice [1, 2]. Deoarece o proporție considerabilă din consumul de elastomeri termoplastici o reprezintă polimerii extinși cu ulei, iar uleiul în sine exercită un efect puternic asupra proprietăților elastomerilor [3], s-a considerat util să se studieze efectul combinat al uleiului și dibloc-copolimerului asupra unora din proprietățile mecanice mai importante ale cauciucului termoplastic. A fost ales un dibloc-copolimer cu o masă moleculară de aproximativ jumătate din aceea a tribloc-copolimerului și același conținut de stiren, acesta fiind cazul cel mai frecvent la tribloc-copolimerii obținuți prin cuplarea capetelor active ale catenelor stiren-butadienice în ultimul stadiu al reacției de sinteză. Ca ulei de extindere a fost selecționat un ulei parafinic-naftenic.

Tribloc-copolimerul liniar utilizat ca polimer de referință a avut o masă moleculară $\overline{M}_n = 123\,200$ ($\overline{M}_S = 21\,200$; $\overline{M}_B = 80\,800$) și un conținut de stiren de 34,5%. Dibloc-copolimerul a avut o masă moleculară de 55 000 ($\overline{M}_S = 19\,400$; $\overline{M}_B = 35\,600$) și 35,3% stiren. Ambii polimeri au fost sintetizați prin adăugarea secvențială a monomerilor, folosind ca inițiator n-BuLi, în toluen. Uleiul a avut următoarele caracteristici: densitate 866,5 $kg \cdot m^{-3}$; indice de refracție 1,4740; masa moleculară medie 418 $g \cdot mol^{-1}$; viscozitate cinematică 0,134 $\cdot m^2 \cdot h^{-1}$ la 37,8°C; compoziția structurală: C aromatic 3,5%; C naftenic 29,9%; C parafinic 66,6%. Cei trei componenți s-au amestecat în soluție toluenică. S-a utilizat o matrice experimentală cu 12 nivele de ulei în intervalul 0—140 phr (părți la 100 părți polimer) și 15 nivele de dibloc-copolimer cuprinse între 0 și 53,3%, conținând astfel 180 ames-

tecuri. Filmele de polimer s-au obţinut prin turnare centrifugală, iar proprietăţile de tracţiune s-au determinat la o viteză de 0,5 m · min^{-1}.

Rezultatele determinărilor mecanice sînt prezentate sub formă de diagrame tridimensionale în figurile 1—5, nivelul de ulei fiind exprimat ca log φ_R (fracţia de volum a polibutadienei în matricea extinsă cu ulei) iar cel de dibloc-copolimer, în % gr.

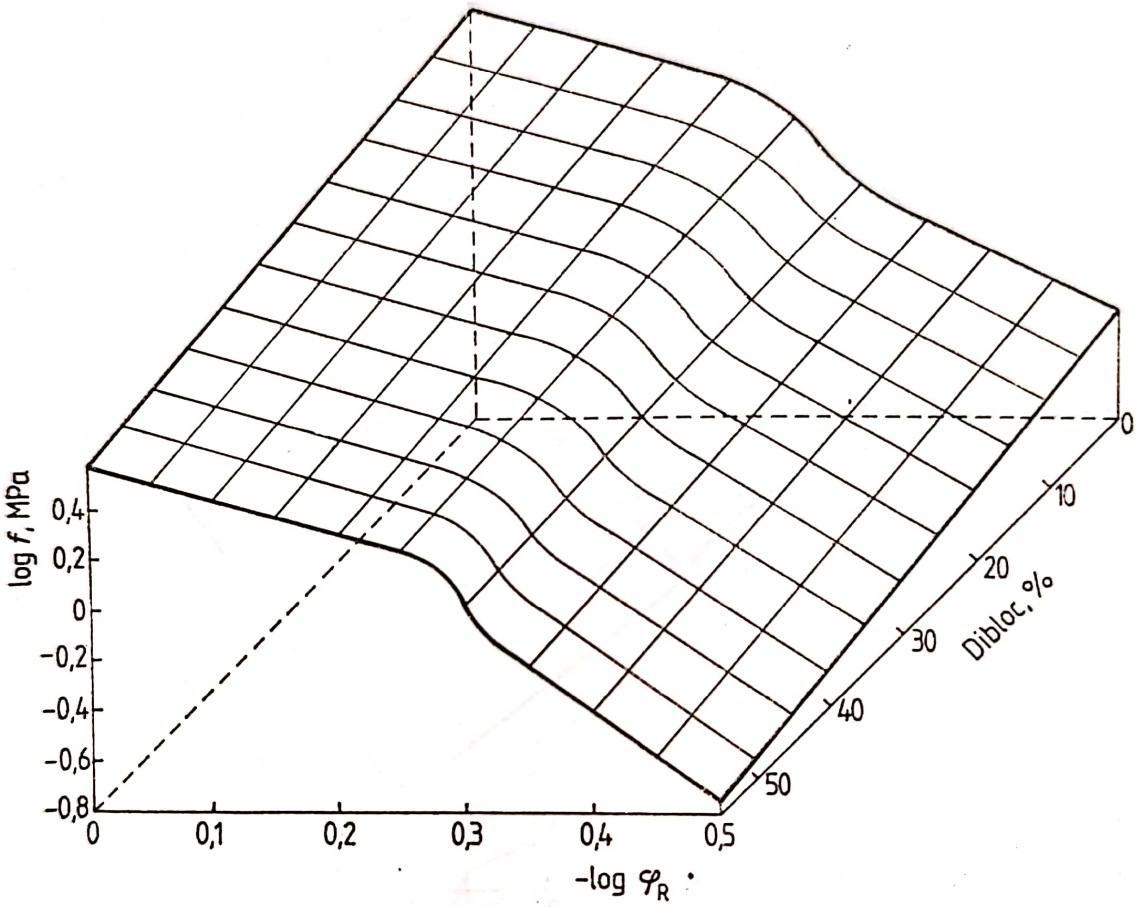


Fig. 1. — Variaţia modulului la $\lambda = 4$, în funcţie de conţinutul de dibloc-copolimer şi ulei.

Modulul de tracţiune *(f)* la raport de alungire $\lambda = 4$ (fig. 1) indică existenţa a două zone de variaţie separate de o zonă de tranziţie [4], trăsătură specifică variaţiei modulului în funcţie de proporţia de ulei şi care se menţine deci şi în cazul adăugării dibloc-copolimerului.

Efectul dibloc-copolimerului constă într-o scădere relativ neimportantă a modulului în prima zonă şi o descreştere mai substanţială în cea de a doua, însoţite de o îngustare a zonei de tranziţie. Această comportare este în concordanţă cu punctul de vedere formulat de Meier [5] conform căruia catenele ale căror blocuri polistirenice participă la formarea aceluiaşi domeniu (deci şi catenele elastomere ale dibloc-copolimerului) au o contribuţie elastică efectivă în deformările mecanice simple.

Scanned with OKEN Scanner

Duritatea (fig. 2) a prezentat, după cum era de așteptat, o variație similară. Rezistența la tracțiune prezintă, de asemenea, în absența dibloc-copolimerului, o ușoară scădere cu conținutul de ulei (în diagrama log-log prezentată în fig. 3) în prima zonă și una mai accentuată în a doua zonă. Efectul dibloc-copolimerului se manifestă în principal într-o îngustare a primei zone și o lărgire a celei de-a doua.

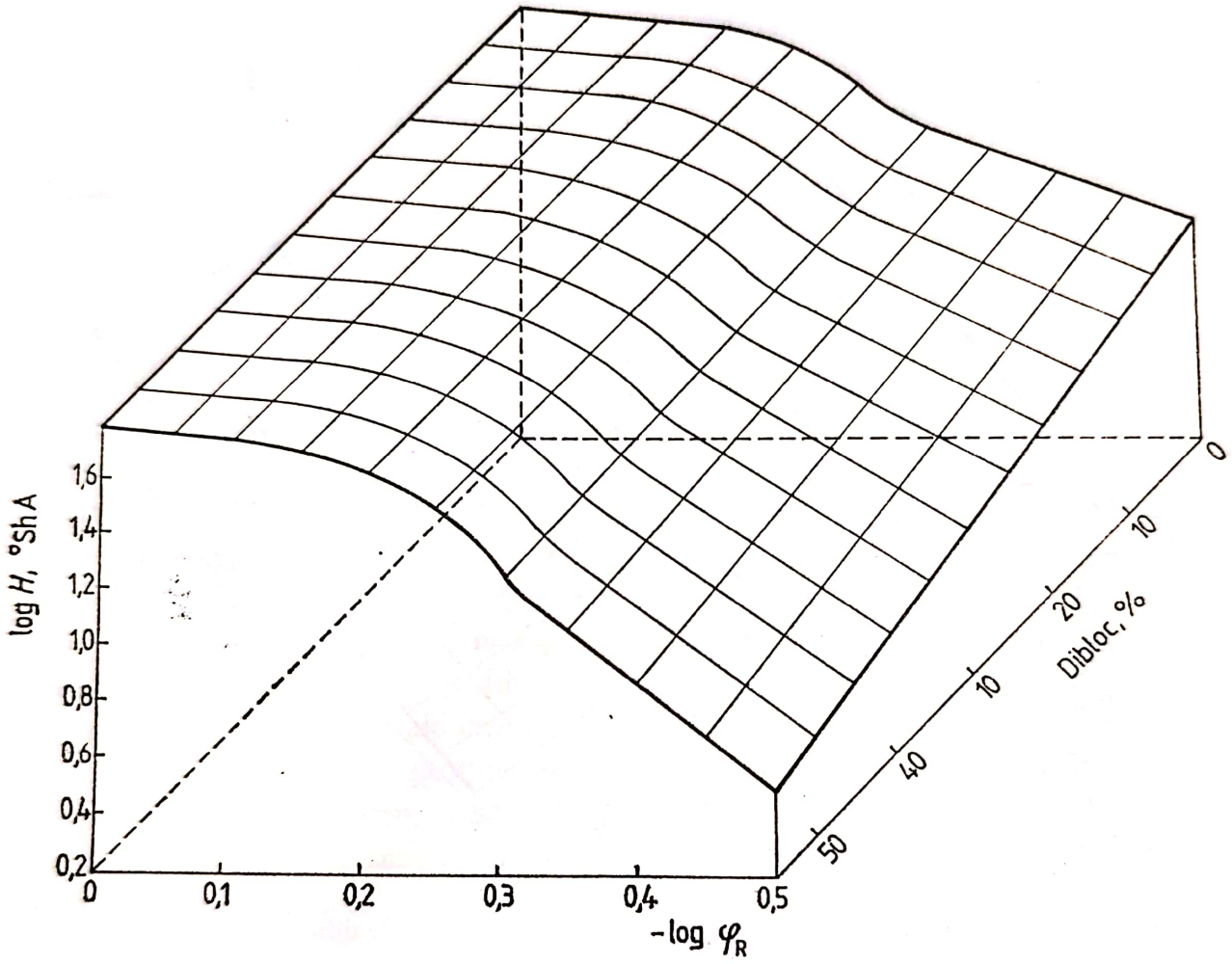


Fig. 2. — Efectul uleiului și dibloc-copolimerului asupra durității Shore A.

Scăderea rezistenței la tracțiune la nivele scăzute de dibloc-copolimeri urmate de o revenire la proporții de 15—20% dibloc, a fost mai marcată la nivele ridicate de ulei. La diluții ridicate de ulei și dibloc se observă o scădere puternică a lui σ_b.

O suprafață de răspuns mult mai complicată se obține la reprezentarea variației alungirii la rupere (ε) cu conținutul de ulei și dibloc-copolimer (fig. 4), în ganeral însă ε tinde să crească atît cu nivelul de dibloc-copolimer cît și cu cel de ulei.

Rezistența la tracțiune „reală" definită ca raportul între forța de tracțiune la rupere și aria secțiunii transversale a probei alungite este o funcție de λ_b și de raportul de alungire la rupere.

Scanned with OKEN Scanner

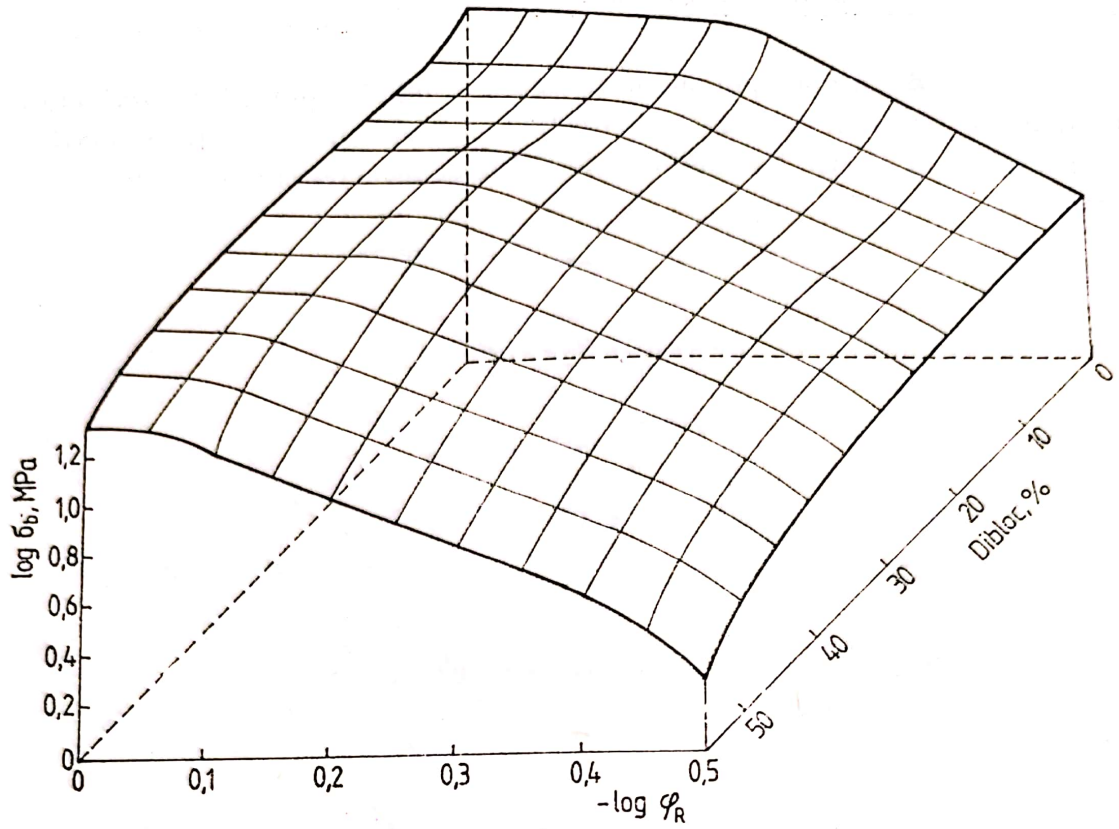


Fig. 3. — Variaţia rezistenţei la tracţiune în funcţie de conţinutul de ulei şi dibloc-copolimer.

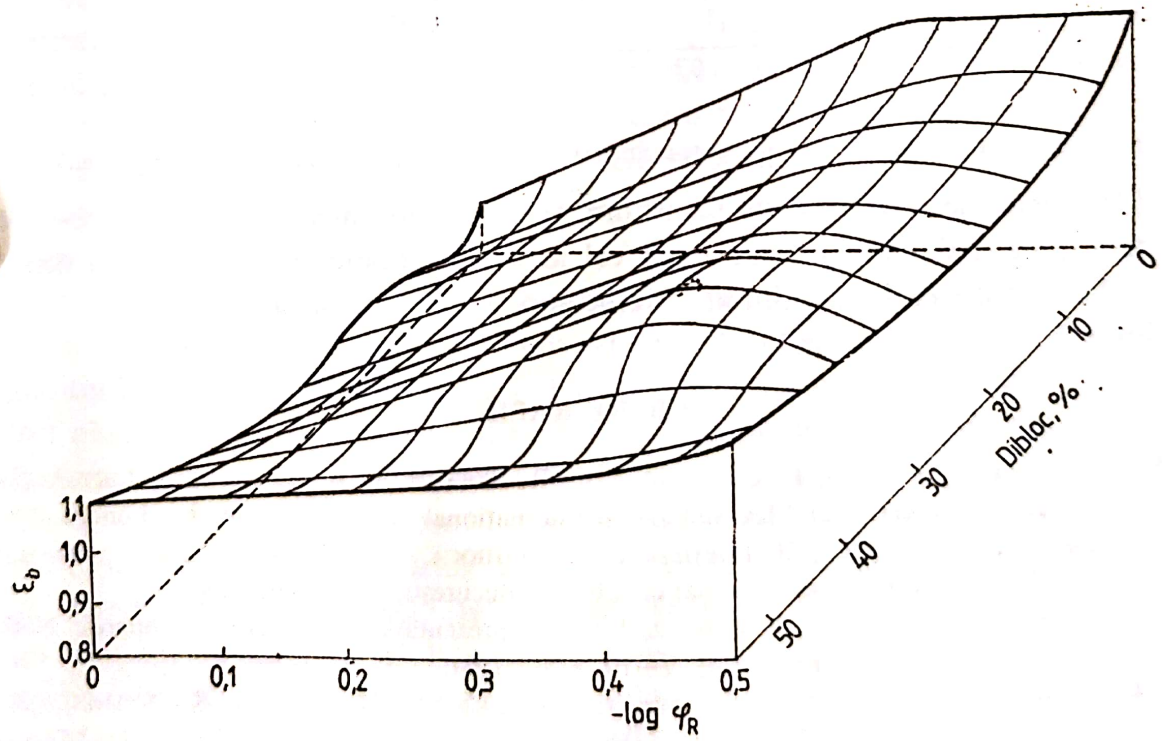


Fig. 4. — Variaţia alungirii la rupere în funcţie de conţinutul de ulei şi dibloc-copolimer.

Scanned with OKEN Scanner

Suprafața de răspuns prezentată în figura 5 indică faptul că datorită creșterii raportului de alungire, rezistența la tracțiune „reală" trece printr-un maxim cu creșterea nivelului de ulei. La conținuturi scăzute de ulei creșterea λ_b anulează efectul scăderii σ_b.

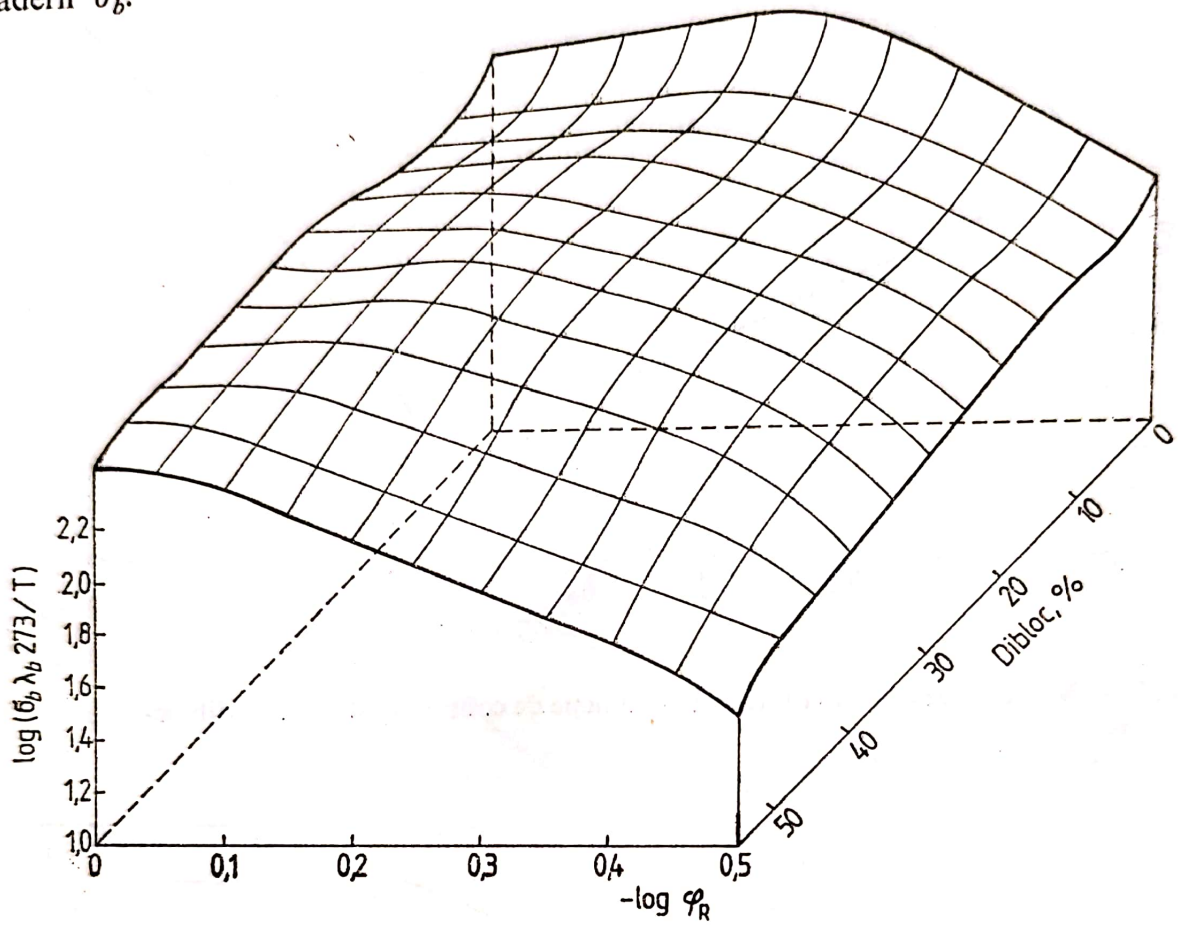


Fig. 5. — Efectul uleiului și dibloc-copolimerului asupra rezistenței la tracțiune „reale".

În concluzie, efectul uleiului asupra proprietăților mecanice ale tribloc-copolimerilor pare a fi mai puternic decît cel al dibloc-copolimerilor. Prezența uleiului în tribloc-copolimerul conținînd dibloc-copolimer amplifică efectele de diluare produse de acesta din urmă.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Morton, L. J. Fetters, F. C. Schwab, C. R. Strauss, R. F. Kammereck, Lucrare prezentată la cel de-al 4-lea Simpozion Internațional de Cauciuc Sintetic, Londra, 1969.
2. E. Ceaușescu, V. Dobrescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 sept. 1981.
3. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 sept. 1981.
4. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, E. Buzdugan, R. Stancu, *Rev. Roumaine Chim,*. **24**, 299 (1983).
5. D. J. Meier, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B 17**, 181 (1980).

Scanned with OKEN Scanner

BLOC-COPOLIMERI CU REȚELE DILUATE. INFLUENȚA DIBLOC-COPOLIMERILOR CU CONȚINUT RIDICAT DE STIREN ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELASTOMERILOR TERMOPLASTICI

ELENA CEAUȘESCU, D. POPA, DOINA ANGHEL,
R. BORDEIANU, EMILIA SIMIONESCU, P. GHIOCA,
IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU, E. BUZDUGAN

Dibloc-copolimerii cu conținut ridicat de stiren obținuți prin copolimerizarea anionică a butadienei cu stirenul, se utilizează ca rășini stirenice ranforsante pentru cauciucurile vulcanizabile convenționale completînd gama de rășini butadien-stirenice sintetizate prin polimerizare radicalică în emulsie. În prezent se remarcă un interes crescînd pentru utilizarea dibloc-copolimerilor anionici cu conținut ridicat de stiren (D) în compounduri cu cauciucurile termoplastice butadien-stirenice (TR) [1]. Lucrarea de față conține rezultatele studiului efectelor acestor rășini stirenice asupra proprietăților elastomerilor termoplastici liniari și stelați într-un interval larg de concentrații.

Atît bloc-copolimerii elastomeri termoplastici cît și dibloc-copolimerii cu conținut ridicat de stiren au fost sintetizați prin polimerizare anionică inițială cu butil-litiu în mediu de hidrocarburi. Tribloc-copolimerul butadien-stirenic liniar (L) a fost obținut prin introducerea secvențială a monomerilor și a avut o masă moleculară medie totală $\overline{M}_n = 103\,100$ ($\overline{M}_S = 18\,200$; $\overline{M}_B = 66\,700$) și un conținut de stiren de 35,3%. Bloc-copolimerul butadien-stirenic stelat cu patru brațe (S) a fost obținut prin cuplarea moleculelor active de dibloc-copolimer butadien-stirenic cu $SiCl_4$, avînd o masă moleculară totală de 160 000 ($\overline{M}_S = 17300$; $\overline{M}_B$ stelat $= 90\,700$) și un conținut de stiren de 43,3%. Dibloc-copolimerii au fost obținuți prin polimerizarea amestecului celor doi monomeri. Dibloc-copolimerul D-1 a avut o masă moleculară de 46 000 și 69,5% stiren iar dibloc-copolimerul D-2 respectiv 53 000 și 77%. Compoundurile cu 5—90% dibloc-copolimer au fost preparate pe valț (mai

Scanned with OKEN Scanner

întîi dibloc-copolimerul pînă la formarea unei folii, apoi cauciucul termoplastic). În timpul vălțuirii s-a adăugat antioxidant suplimentar (2,6-bis-terț-butil-*p*-crezol) și o cantitate mică (0,2%) de acid stearic. Foliile vălțuite au fost presate la 170 °C în plăci de 2 și 6 mm grosime. Presarea, pregătirea epruvetelor și testelor mecanice s-au efectuat conform standardelor ISO. Proprietățile de tracțiune s-au determinat la o viteză de 0,5 m·min.$^{-1}$. Măsurătorile de turbiditate s-au efectuat la lungimea de undă de 445 nm.

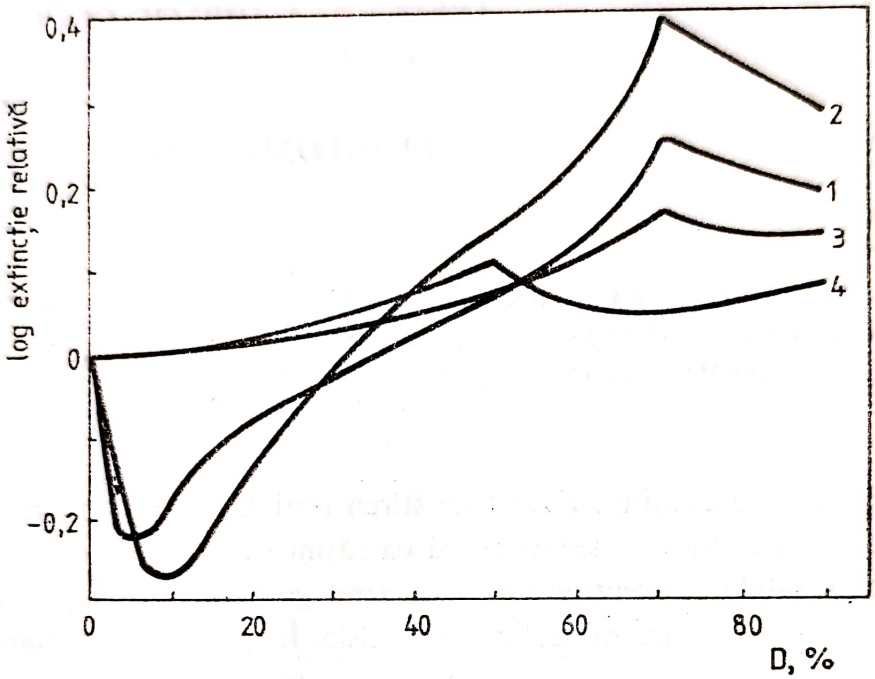


Fig. 1. — Absorbanța relativă a plăcilor de compound în funcție de compoziție. *1* — L/D-1; *2* — L/D-2; *3* — S/D-1; *4* — S/D-2.

Plăcile formate prin presare au prezentat în general o turbiditate crescîndă în funcție de conținutul de rășină stirenică, dependența fiind destul de complicată (fig. 1). Fiecare serie de compounduri a prezentat un maxim de turbiditate, care a fost interpretat ca un indice al incompatibilității componenților datorită diferențelor destul de mari între masele moleculare ale blocurilor stirenice și polibutadienice, respectiv din dibloc-copolimerii cu conținut ridicat de stiren. Se poate presupune că dibloc-copolimerul formează domenii de mărime crescîndă în rețeaua elastică a tribloc-copolimerului, care acționează ca centri de difuzie a luminii datorită diferențelor între indicii de refracție. Maximele au loc în apropierea unui conținut de dibloc-copolimer corespunzător unei fracții de volum a polistirenului total în sistem (φ_S) de 0,5, respectiv la 72,1, 63,2, 71,0 și respectiv 61,7% dibloc-copolimer. La conținuturi de rășini stirenice superioare concentrației critice, polistirenul devine faza externă și turbiditatea descrește apropiindu-se de aceea a dibloc-copolimerului

Scanned with OKEN Scanner

pur. Compoundurile pe bază de tribloc-copolimer liniar (care este, în topitură, cel mai vîscos dintre elastomerii termoplastici aleşi) prezintă o descreştere a turbidităţii la cantităţi mici de dibloc-copolimer, probabil datorită unui efect plastifiant al acestuia care îndepărtează neomogenităţile ce determină difuzia luminii. Depen-

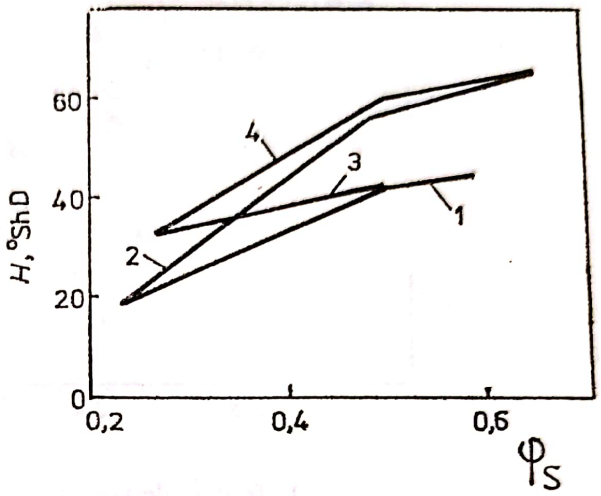


Fig. 2. — Corelaţie între duritatea Shore D (H) şi φ_S. *1* — L/D-1; *2* — L/D-2; *3* — S/D-1; *4* — S/D-2.

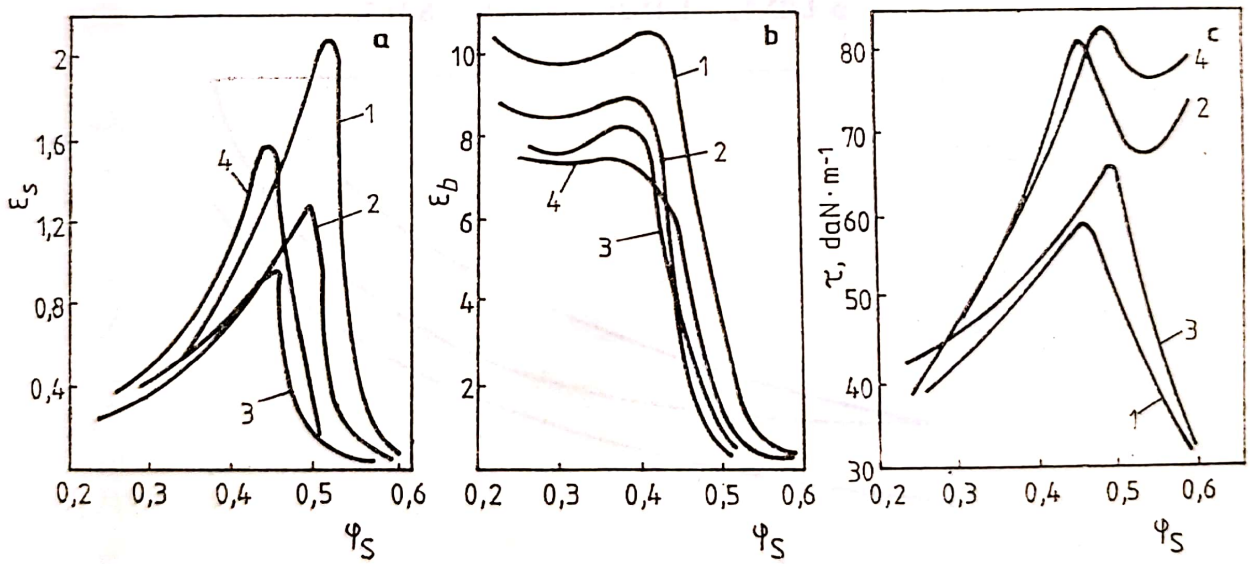


Fig. 3. — Variaţia alungirii şi a rezistenţei la rupere cu φ_S.
a) Alungirea remanentă; b) alungirea la rupere; c) rezistenţa la sfîşiere.
1 — L/D-1; *2* — L/D-2; *3* — S/D-1; *4* — S/D-2.

denţa durităţii de φ_S vine în sprijinul presupunerii de mai sus. După cum se vede în figura 2, duritatea creşte cu fracţia de volum a polistirenului dar la $\varphi_S = 0{,}5$ are loc o schimbare bruscă de pantă datorită inversiei fazelor. Cu toate acestea, duritatea este funcţie nu numai de φ_S dar şi de masa moleculară a blocului polistirenic din răşina stirenică.

Scanned with OKEN Scanner

Influența puternică a φ_S asupra proprietăților mecanice se observă de asemenea la alungirea la rupere (ε_b), la alungirea remanentă (ε_s) și la rezistența la sfîșiere (T) (fig. 3).

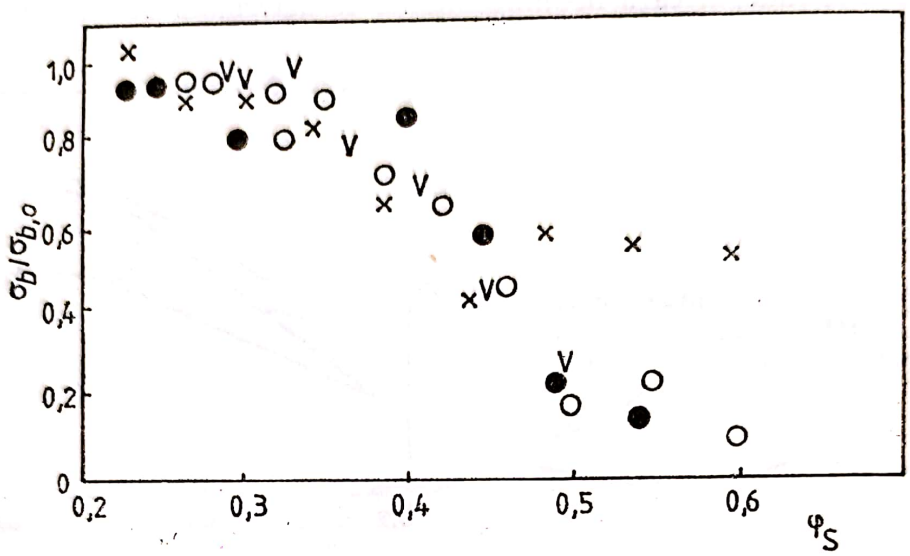


Fig. 4. Influența fracției de volum de polistiren, φ_S, asupra rezistenței la tracțiune.
● L/D-1; ×L/D-2; ⊙ S/D-1; V S/D-2.

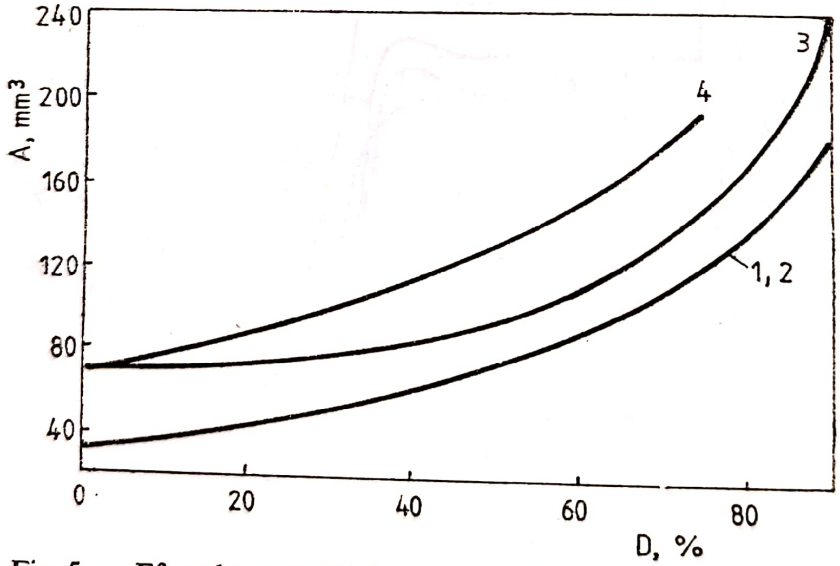


Fig. 5. — Efectul compoziției compoundului asupra pierderilor la abraziune.
1 — L/D-1; *2* — L/D-2; *3*—S/D-1; *4* — S/D-2.

După cum era de așteptat, alungirea la rupere descrește brusc în apropiere de $\varphi_S = 0{,}5$ (tinzînd spre valoarea alungirii la rupere scăzută a fazei polistirenice), iar alungirea remanentă prezintă un maxim datorită deformării plastice înalte a fazei rigide. Maximul rezistenței la sfîșiere provine dintr-un maxim de disipare a

Scanned with OKEN Scanner

energiei de deformare [2] la concentrația cea mai ridicată a domeniilor discrete de polistiren.

Rezistența la rupere descreşte cu diluarea elastomerului termoplastic, atingînd un nivel scăzut la $\varphi_S = 0{,}5$ (fig. 4). La diluții mai ridicate devine dominant caracterul casant al răşinii stirenice.

Rezistența la abraziune (A) este influențată nefavorabil de prezența dibloc-copolimerilor cu conținut ridicat de stiren pe tot intervalul de concentrații, după cum se vede din figura 5. Compoundurile de elastomer termoplastic stelat cu bloc-copolimerul D-2 au prezentat cele mai mari pierderi la abraziune.

BIBLIOGRAFIE

1. S. MONDINO, P. CASTAGNANI, G. SANTARELLI, *Kaut. u. Gummi Kunst.*, 33, 182 (1980).
2. A. N. GENT, în „Elastomers, Criteria for Engineering Design" ed. C. şi R. J. V. REYNOLDS Appl. Science Publishers, London, 1979, p. 57.

Scanned with OKEN Scanner

BLOC-COPOLIMERI CU REȚELE DILUATE. INFLUENȚA CAUCIUCULUI REGENERAT ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ELASTOMERILOR TERMOPLASTICI*)

ELENA CEAUȘESCU, D. POPA, EMILIA SIMIONESCU,
R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ,
E. BUZDUGAN, RODICA STANCU

Compoundarea cauciucurilor termoplastice butadien-stirenice cu alți elastomeri se utilizează uneori pentru îmbunătățirea anumitor proprietăți ale acestora din urmă, elastomerul termoplastic avînd rol de aditiv, ca de exemplu pentru mărirea rezistenței în stare crudă a compoundurilor de cauciuc [1,2] sau cu elastomeri adăugați ca aditiv pentru îmbunătățirea comportării la îmbătrînire a cauciucurilor termoplastice [3]. Dacă elastomerul este utilizat ca aditiv, acesta poate fi considerat un diluant al rețelei elastice a cauciucului termoplastic. În timp ce uleiurile au o utilizare bine cunoscută ca diluanți pentru elastomerii termoplastici, cauciucul regenerat [4] nu a fost studiat pînă în prezent în acest scop. Lucrarea de față și-a propus studiul influenței cauciucului regenerat asupra proprietăților bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici, liniari și stelați, în scopul de a stabili posibilitatea utilizării cauciucurilor regenerate ca diluanți.

Ca polimeri de referință au fost utilizați doi bloc-copolimeri elastomeri termoplastici: un tribloc-copolimer liniar (S—B—S) cu 35,3% stiren și masa moleculară totală $\overline{M}_n = 103\,100$ (L) și un bloc-copolimer stelat cu patru brațe, cu 43,3% stiren și $\overline{M}_n = 160\,000$ (S). Ambii polimeri au fost sintetizați prin polimerizare anionică cu un catalizator pe bază de litiu, în mediu de hidrocarburi. Cauciucul regenerat a fost de tip butilic obținut din camere de aer, cu un conținut de 19,3% negru de fum și viscozitate Mooney la 120 °C de 16. Polimerii au fost compoundați pe un valț de laborator. Într-o primă fază s-a vălțuit cauciucul termoplastic la 140°C

*) Lucrare prezentată la al 29-lea Simpozion Internațional de Macromolecule — IUPAC — MACRO—83, București, 5—9 septembrie, 1983.

Scanned with OKEN Scanner

pînă la formarea foliei, s-au adăugat apoi 0,5% antioxidant (Irganox 1010-Ciba) și cauciucul regenerat, continuîndu-se vălțuirea pînă la obținerea unui compound cu aspect omogen. Compoundurile, în folii de 2,5 sau 7 mm, au fost presate în plăci de grosime de 2 sau 6 mm. Determinările mecanice s-au efectuat pe epruvete decupate din plăci conform standardelor ISO.

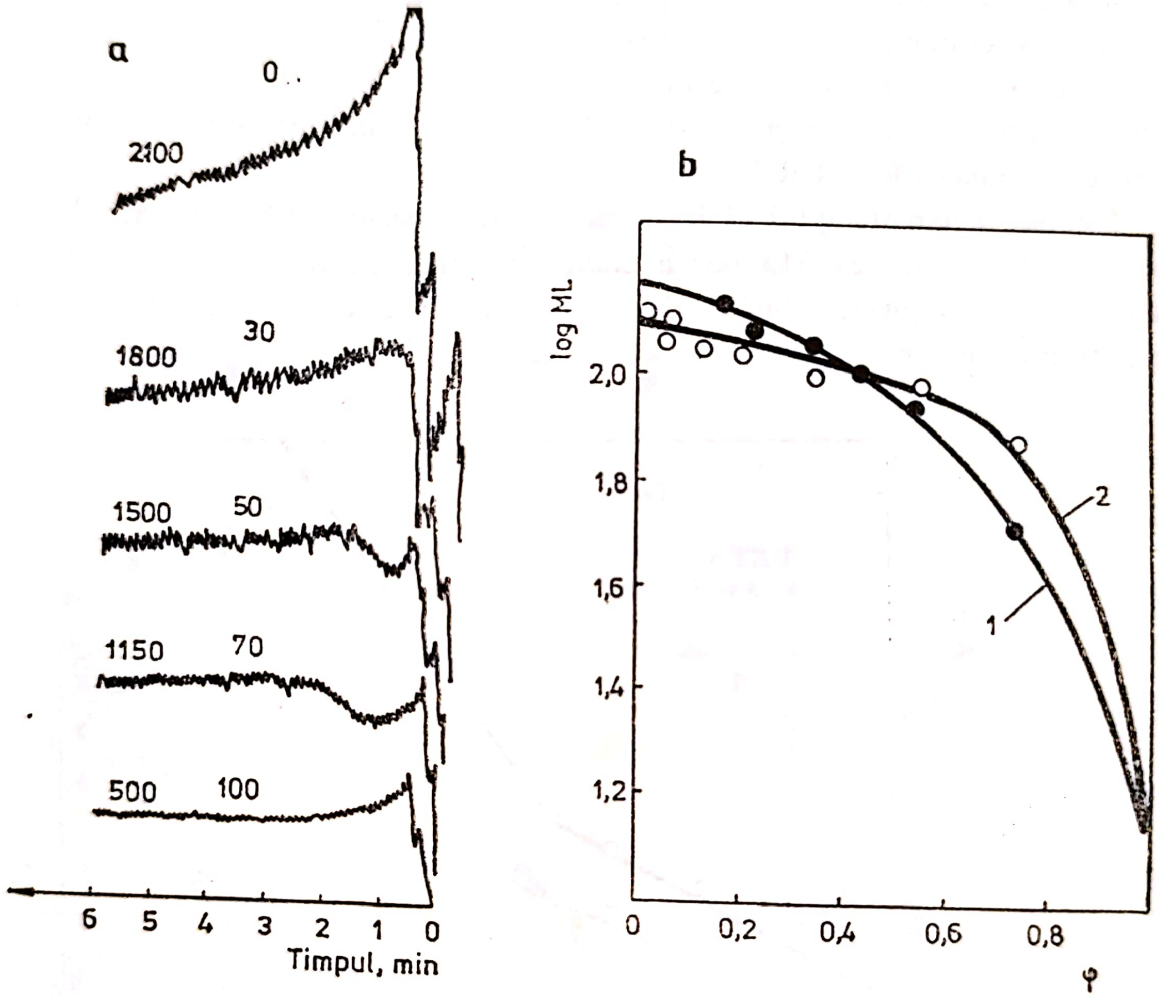


Fig. 1. — Proprietățile reologice ale compoundurilor TR/R.
a — Determinări Brabender pe compounduri L/R la 160°, 50 rpm. R(%) și momentul de torsiune la 6 min sînt înscrise pe fiecare curbă. *b* — Viscozitatea Mooney ML(1+4) la 120°C în funcție de fracția de volum a R în matricea polibutadienică a TR (φ). *1* — L/R; *2* — S/R.

Cauciucul regenerat s-a încorporat bine atît în cauciucul termoplastic liniar cît și în cel stelat, după cum se observă din rezultatele testelor Brabender reprezentate în figura 1 *a*.

Atît compoundurile pe bază de cauciuc termoplastic liniar cît și de elastomer termoplastic stelat prezintă un maxim caracteristic la începutul procesului de amestecare, la valori ale conținutului de cauciuc regenerat de peste 40—50%, atribuit unei tranziții de la domeniile de cauciuc regenerat dispersate în matricea polibuta-

Scanned with OKEN Scanner

dienică a cauciucului termoplastic la un sistem de faze interpenetrante, care are loc imediat ce fracția de volum a cauciucului regenerat în matricea diluată (φ) depășește valoarea de 0,5.

Variația viscozității Mooney a compoundurilor TR/R față de φ prezintă o abatere puternică de la liniaritate după cum se vede în diagrama semilogaritmică din figura 1 *b*, după cum era de așteptat ținînd cont de structura amestecului presupusă mai sus. O comportare similară se cunoaște în cazul compoundurilor de bitum cu cauciuc termoplastic, care prezintă o viscozitate ridicată chiar la nivele relativ scăzute de cauciuc precum și o structură interpenetrantă similară celei presupuse pentru compoundurile TR/R [5].

Trebuie remarcat faptul că în domeniul de concentrații ale cauciucului regenerat studiat viscozitatea Mooney a compoundurilor pe bază de bloc-copolimeri stelați este mai puțin sensibilă față de φ decît aceea a compoundurilor conținînd bloc-copolimer liniar.

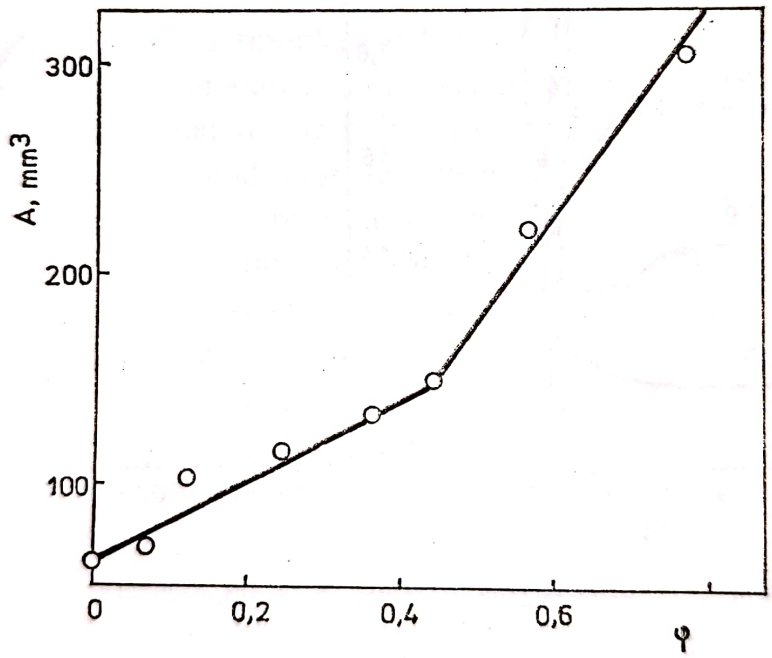


Fig. 2. — Pierderile la abraziune ale compoundurilor S/R în funcție de fracția de volum a cauciucului regenerat în matricea polibutadienică.

Tranziția la o fază continuă de cauciuc regenerat atrage după sine modificări ale proprietăților dependente de matrice, ca de exemplu rezistența la uzură. După cum se vede din figura 2, pierderile la abraziune cresc abrupt pentru $\varphi > 0{,}5$.

Modulul măsurat la rapoarte de alungire $\lambda = 4$ și $\lambda = 6$, pare a fi mai puțin dependent de concentrația de cauciuc regenerat pînă la un conținut relativ ridicat de șarjă (fig. 3).

Scanned with OKEN Scanner

Modulul compoundurilor pe bază de bloc-copolimer stelat a fost sistematic mai ridicat decît al celor pe bază de bloc-copolimer liniar, la același nivel de cauciuc regenerat. O explicație posibilă a lipsei relative a unei corelații între modulul de trac-

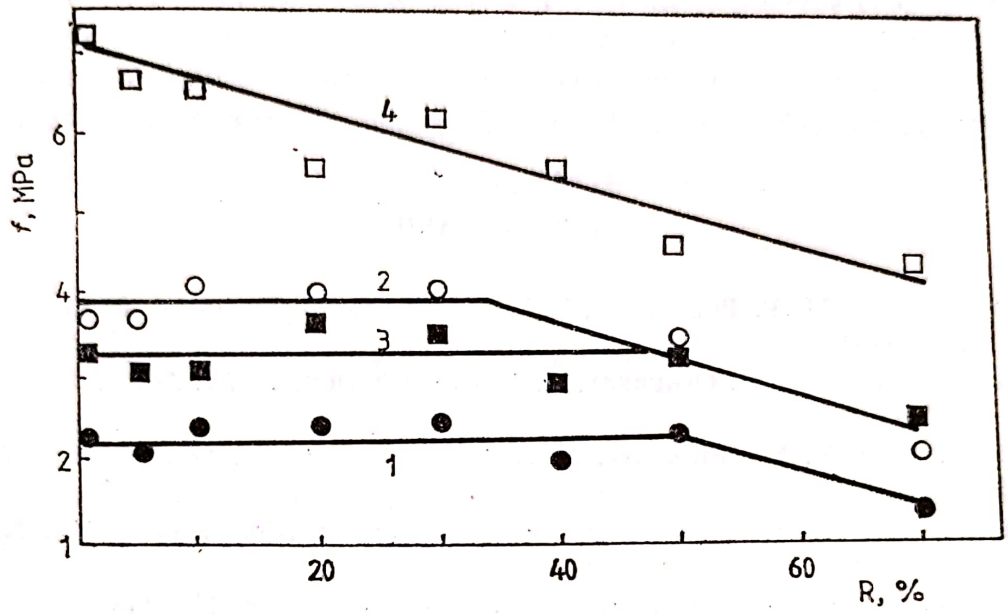


Fig. 3.—Dependența modulului compoundurilor TR/R de compoziție. *1*—L/R, $\lambda = 4$; *2* — L/R, $\lambda = 6$; *3* — S/R, $\lambda = 4$; *4* — S/R, $\lambda = 6$.

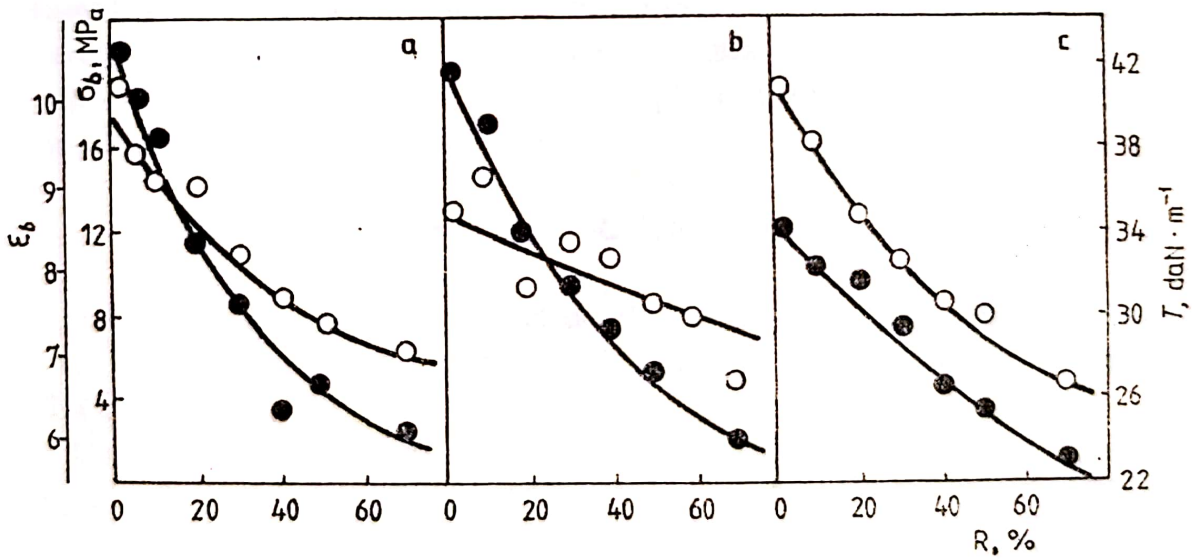


Fig. 4.—Efectul conținutului de cauciuc regenerat asupra unor proprietăți ale TR/R. *a*—Rezistența la tracțiune; *b* — alungirea la rupere; *c* — rezistența la sfîșiere. ● — L/R; ○ — S/R.

țiune și conținutul de cauciuc regenerat la grade de șarjare mici și moderate ar fi aceea că, spre deosebire de alți diluanți, cauciucul regenerat conține o proporție ridicată de șarjă rigidă (negru de fum). Cu toate acestea, alte proprietăți caracteristice ca rezistența la rupere, alungirea la rupere și rezistența la sfîșiere (fig. 4) pre-

Scanned with OKEN Scanner

zintă o scădere cu creşterea proporţiei cauciucului regenerat în compound, cele pe bază de bloc-copolimer stelat fiind mai puţin afectate de creşterea diluţiei copolimerului (în special alungirea la rupere).

În concluzie, cauciucul regenerat pare a fi un diluant promiţător pentru cauciucurile termoplastice, cel puţin la grade de şarjare scăzute sau moderate ($\varphi < 0{,}5$). În măsura în care culoarea neagră a compoundurilor nu constituie un impediment, se poate obţine un echilibru satisfăcător de proprietăţi pentru anumite utilizări.

BIBLIOGRAFIE

1. L. V. Masagutova, M. V. Bulgakova, V. I. Guseva, Ya. M. Rozinoer, *Kauchuk i Rezina*, *1*, 10 (1970).
2. K. E. Aleksandrova, K. D. Oshurkov, E. B. Koldunovich, *Proizv. Shin. RTI i ATI*, *1*, 6 (1970).
3. V. A. Zibarkov, R. V. Novosil'skaya, N. A. Suzanskaya, *Proizv. Shin. RTI i ATI*, *12*, 12 (1976).
4. J. E. Brothers, în "Rubber Technology", ed. M. Morton, ediţia a doua, Van Nostrand, New York, 1973, cap. 19.
5. R. Delmé, Phillips Petroleum Co. Technical Information Bulletin, No. 518.

Scanned with OKEN Scanner

BLOC-COPOLIMERI CU REȚELE DILUATE. ASPECTE ALE COMPORTĂRII LA DEFORMĂRI MARI

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN,
P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU

Studiul comportării mecanice a bloc-copolimerilor butadien-stirenici (elastomeri termoplastici) diluați cu uleiuri minerale [1—3] a arătat că, datorită particularităților morfologice ale acestor sisteme, care constau dintr-o fază plastomeră rigidă dispersată sub formă de domenii discrete într-o matrice elastomeră diluată cu ulei și între care există un strat interfazic imprecis delimitat cu compoziție variabilă, răspunsul lor (în special la deformări mari) este considerabil mai complicat decît al cauciucurilor vulcanizate convenționale. În mod uzual se consideră că răspunsul elastomerilor la întindere uniaxială simplă este redat în mod satisfăcător de cunoscuta ecuație Mooney-Rivlin [4, 5]

$$\sigma = (C_1 + C_2/\lambda)(\lambda - 1/\lambda^2), \tag{1}$$

unde σ este efortul unitar la raportul de alungire λ ($\lambda = L/L_0$, unde L_0 este lungimea inițială a porțiunii active a epruvetei iar L este lungimea după întindere), iar C_1 și C_2 sînt constante.

Dacă se încearcă interpretarea datelor de alungire-efort pentru bloc-copolimerii butadien-stirenici (diluați sau nediluați) prin ecuația Mooney-Rivlin, se obțin, în locul dreptelor prezise de aceasta, curbe de felul celor prezentate în figura 1*). După cum se poate constata pe exemplul sistemului format de tribloc-copolimerul L-1 și uleiul parafinic-naftenic I, porțiunea lineară a curbelor este, la grade de diluare reduse, relativ scurtă iar forma generală a curbelor este, în comparație cu elastomerii convenționali, complicată datorită prezenței unor efecte determinate

*) Caracteristicile polimerilor sînt prezentate în tabelul 1, p. 300 iar cele ale uleiurilor în tabelul 2, p. 300 din volumul de față.

Scanned with OKEN Scanner

morfologic și care au fost discutate mai în detaliu în altă lucrare [1]. Curbele prezintă, la alungiri ridicate, o creștere abruptă (cunoscută în cazul tuturor elastomerilor la deformări foarte mari [6]) începînd de la valori din ce în ce mai mari ale alungirii pe măsura creșterii gradului de diluare a bloc-copolimerului. De ase-

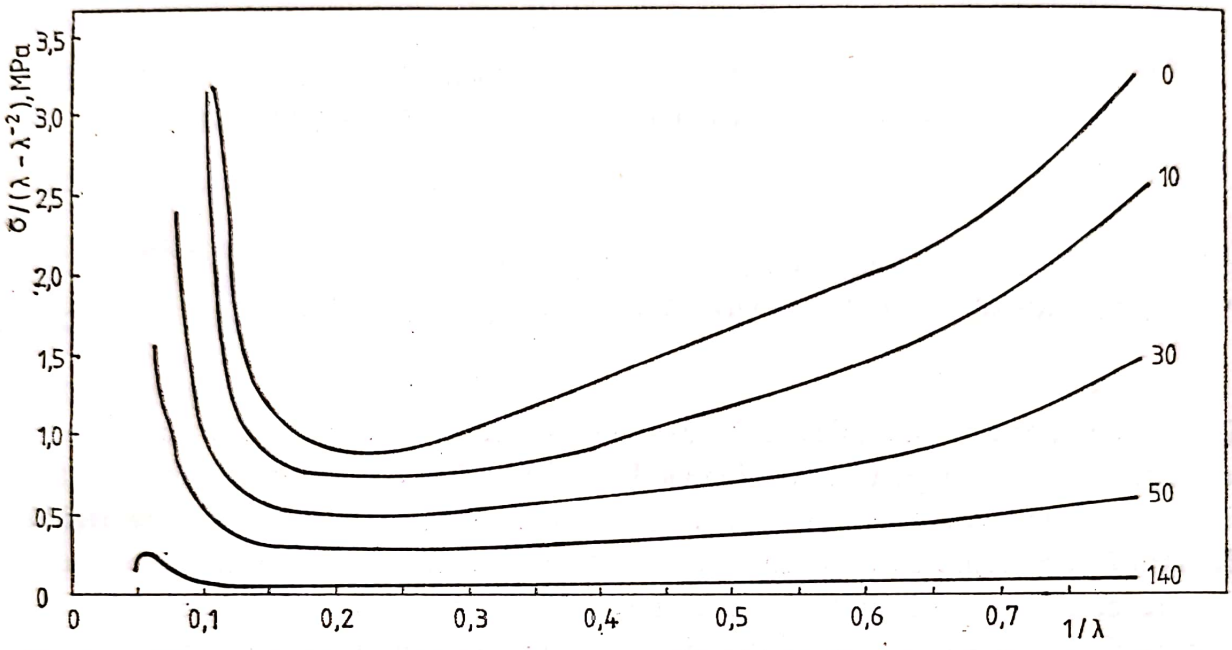


Fig. 1. — Diagramele Mooney-Rivlin pentru sistemul L-1/ulei I; filme depuse din toluen, la prima tracțiune. Concentrația uleiului (în phr) este notată pe curbe.

menea, porțiunea liniară a diagramei se extinde odată cu diluarea polimerului, indicînd o comportare mai apropiată de idealitate. În ansamblu însă, după cum se poate observa, ecuația clasică Mooney-Rivlin cu doi termeni are o aplicabilitate limitată în cazul bloc-copolimerilor butadien-stirenici, chiar și în cazul diluării rețelelor elastice ale acestora cu uleiuri minerale, cu excepția polimerilor puternic diluați supuși la alungiri mici sau moderate.

Prin dezvoltarea funcției densității energiei de deformare în funcție de invarianții tensorului de deformare, au fost obținute de către Tschoegl [7] relații generale din care, prin reținerea unui al treilea termen pe lîngă cei doi termeni ai ecuației Mooney-Rivlin, rezultă ecuații constitutive care descriu bine comportarea la alungire simplă a elastomerilor vulcanizați șarjați și nesarjați, pînă în apropierea ruperii.

Utilizînd o metodă de minime pătrate, a fost încercată aplicarea ecuațiilor constitutive date de Tschoegl pentru datele de alungire-efort ale bloc-copolimerilor liniari și stelați. Deși nici una dintre ecuațiile testate nu a dat o concordanță perfectă cu datele experimentale pe întreg domeniul de alungiri, rezultatele cele

Scanned with OKEN Scanner

mai bune au fost obținute prin reținerea, ca al treilea termen al funcției încrucișate C_{21}. Ecuația obținută are în acest caz forma:

$$f^* = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = 2[C_{10} + C_{01}\lambda^{-1} + C_{21}(\lambda - 1)^4(1 + 2\lambda^{-1}) \times$$

$$\times(5 + 4\lambda^{-1})\lambda^{-1}]. \qquad (2)$$

Pentru simplificare vom nota în cele ce urmează $C_{10} = C_1$, $C_{01} = C_2$ și $C_{21} = C_3$.

Pentru elastomeri șarjați sau materiale caracterizate printr-o structură bifazică, ca bloc-copolimerii butadien-stirenici, în care modulul de elasticitate al fazei discrete este cu cîteva ordine de mărime mai mare decît cel al matricei, raportul de alungire aparent λ, definit prin dimensiunile exterioare ale probei înainte și după alungire, nu este o măsură adecvată a deformării suferite prin alungire de către matricea elastică. În locul acestuia este necesar să se utilizeze în ecuațiile constitutive un raport de alungire corectat printr-un factor de amplificare a deformării care ține seama de faptul că șarja (sau domeniile plastomere în cazul bloc-copolimerilor butadien-stirenici) este practic nedeformabilă. Pentru particule sferice de șarjă, acest factor de amplificare poate fi, după propunerea lui Mullins și Tobin [8], chiar funcția Guth—Smallwood [9] definită ca

$$\gamma = 1 + 2{,}5\varphi_S + 14{,}1\,\varphi_S^2,$$

unde φ_S este fracția de volum a șarjei (respectiv a domeniilor polistirenice). Ecuația (2) capătă în acest caz forma:

$$f^* = \frac{\sigma}{\Lambda - \Lambda^{-2}} = 2[K_1 + K_2\Lambda^{-1} + K_3(\Lambda - 1)^4(1 + 2\Lambda^{-1}) \times$$

$$\times(5 + 4\Lambda^{-1})\Lambda^{-1}], \qquad (3)$$

unde raportul de alungire amplificat Λ este definit ca $\Lambda = 1 + \varepsilon\gamma$, iar $\varepsilon = \Delta L/L_0$.

Deși ecuațiile constitutive de felul celor de mai sus au fost criticate pe considerente teoretice de Treloar [10] și alți cercetători, descrierea fenomenologică a comportării la alungire simplă a elastomerilor care poate fi realizată cu ajutorul lor este satisfăcătoare. După cum se poate constata din figura 2, ecuația Tschoegl aleasă de noi dă o bună concordanță cu datele experimentale, chiar și pentru polimerii nediluați, la prima tracțiune, pentru care efectele perturbatoare sînt cele mai intense [1]. Abaterile observate sînt în special la deformări foarte mari, apropiate de alungirea la rupere.

Scanned with OKEN Scanner

Rezultate interesante au fost obținute prin reprezentarea valorilor celor trei constante ale ecuației (3) în funcție de fracția de volum a elastomerului în matricea diluată (φ_R). În figura 3 se prezintă o astfel de diagramă pentru sistemul L-1/ulei I.

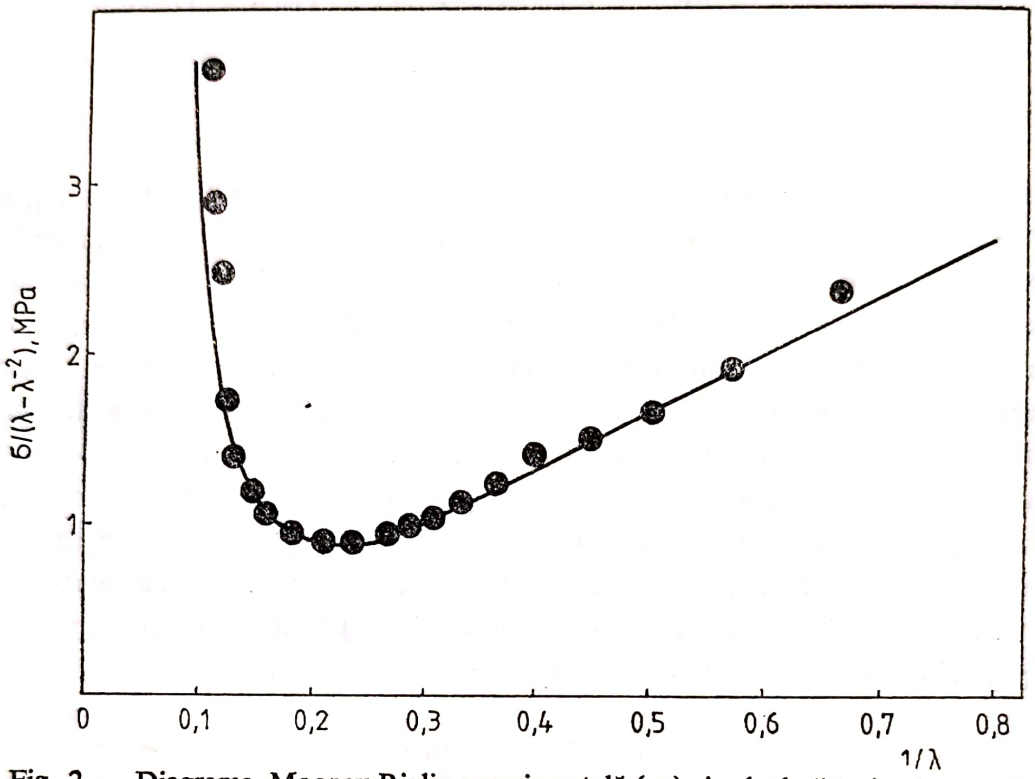


Fig. 2. — Diagrama Mooney-Rivlin experimentală (●) și calculată (—) prin ecuația Tschoegl cu trei parametri pentru tribloc-copolimerul L-1 nediluat, la prima tracțiune.

Liniile întrerupte au panta 1/3 prezisă de teoria statistică a elasticității cauciucurilor. Deși toate cele trei constante K scad cu creșterea gradului de diluare al rețelei elastice, abaterile în ambele direcții sînt relativ importante. Diferențe și mai mari sînt înregistrate în cazul unui bloc-copolimer stelat (S-2) diluat cu același ulei parafinic-naftenic (ulei I), deși conținutul său de stiren este mai scăzut și deci, ponderea efectelor morfologice ar trebui să fie mai redusă (fig. 4). Deși în aceste diagrame nu au fost indicate limitele de eroare, subliniem faptul că variațiile observate au fost, în toate cazurile, mult mai mari decît erorile experimentale. După cum se va arăta în continuare, aceste variații pot fi puse în legătură cu existența unor tranziții care se presupune a avea loc în polimer prin diluarea acestuia.

Caracterul răspunsului la deformare se modifică în mod substanțial prin preîntindere. În figura 5 se prezintă, într-o diagramă Mooney-Rivlin, comportarea la întindere a unei serii de epruvete de tribloc-copolimer L-1 diluate cu diferite proporții de ulei I și supuse în prealabil unei preîntinderi la circa 80% din alungirea la rupere. Făcînd o comparație cu datele prezentate în figura 1 pentru același

Scanned with OKEN Scanner

sistem polimer/ulei la prima tracţiune, se observă o lungire substanţială a porţiunii rectilinii pentru acelaşi grad de diluare a polimerului. Aceasta este însoţită de scăderea generală a forţei elastice la acelaşi raport de alungire, consecinţă a distrugerii agregatelor polistirenice [1, 2] şi a proceselor de orientare. Aceleaşi efecte se constată şi în cazul bloc-copolimerilor stelaţi supuşi unei preîntinderi mari (fig. 6).

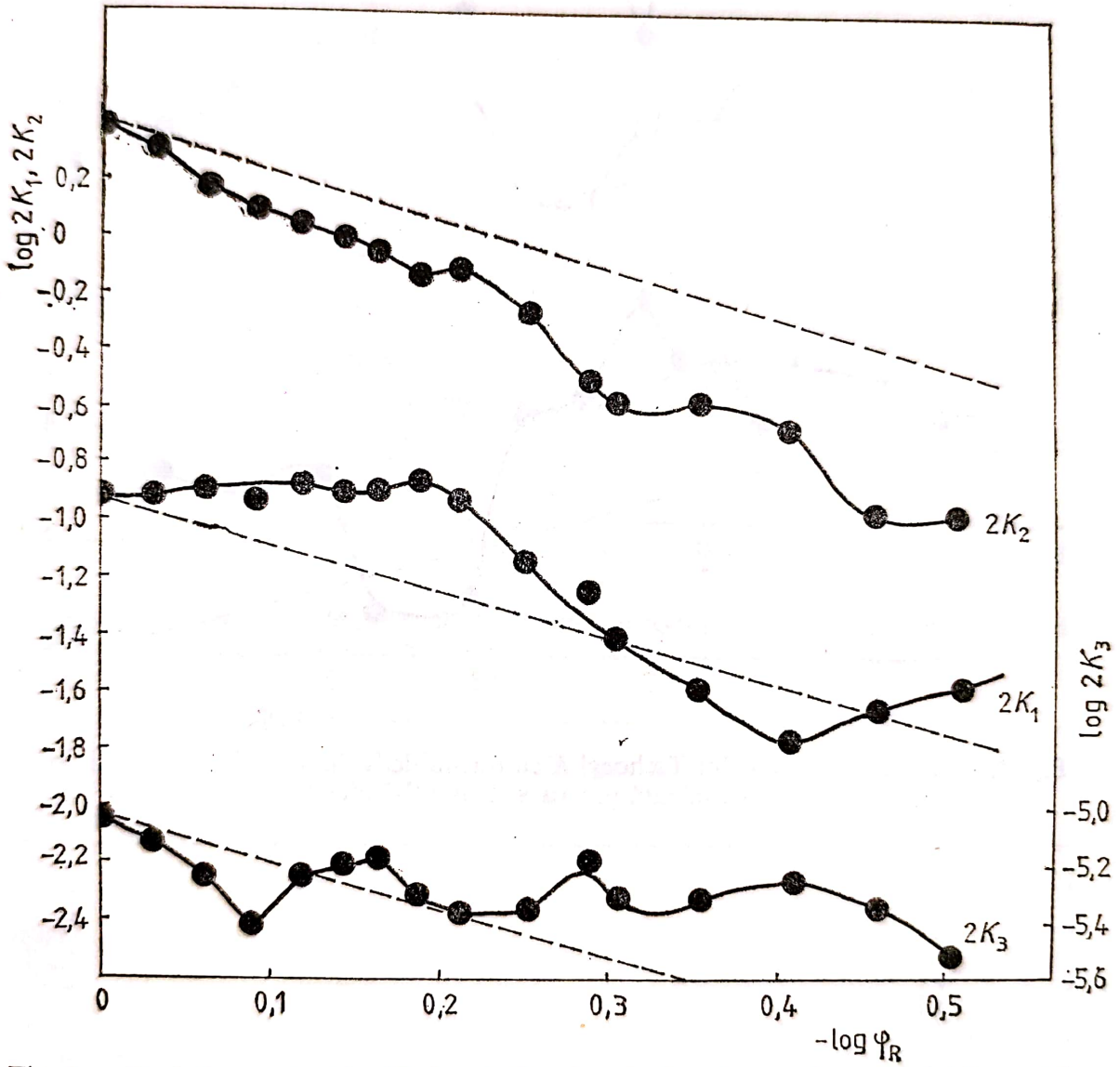


Fig. 3. — Variaţia constantelor Tschoegl *K* cu fracţia de volum a elastomerului în matricea diluată pentru sistemul L-1/ulei I.

Bloc-copolimerii stelaţi diluaţi cu ulei şi preîntinşi la 80% din alungirea la rupere prezintă în diagrama Mooney-Rivlin o porţiune liniară foarte amplă (fig. 7). Prin preîntinderea bloc-copolimerilor se realizează deci o apropiere de comportarea elastică „ideală" şi, în acelaşi timp, se pune în evidenţă importanţa efectelor perturbatoare care acţionează în timpul primei tracţiuni.

Scanned with OKEN Scanner

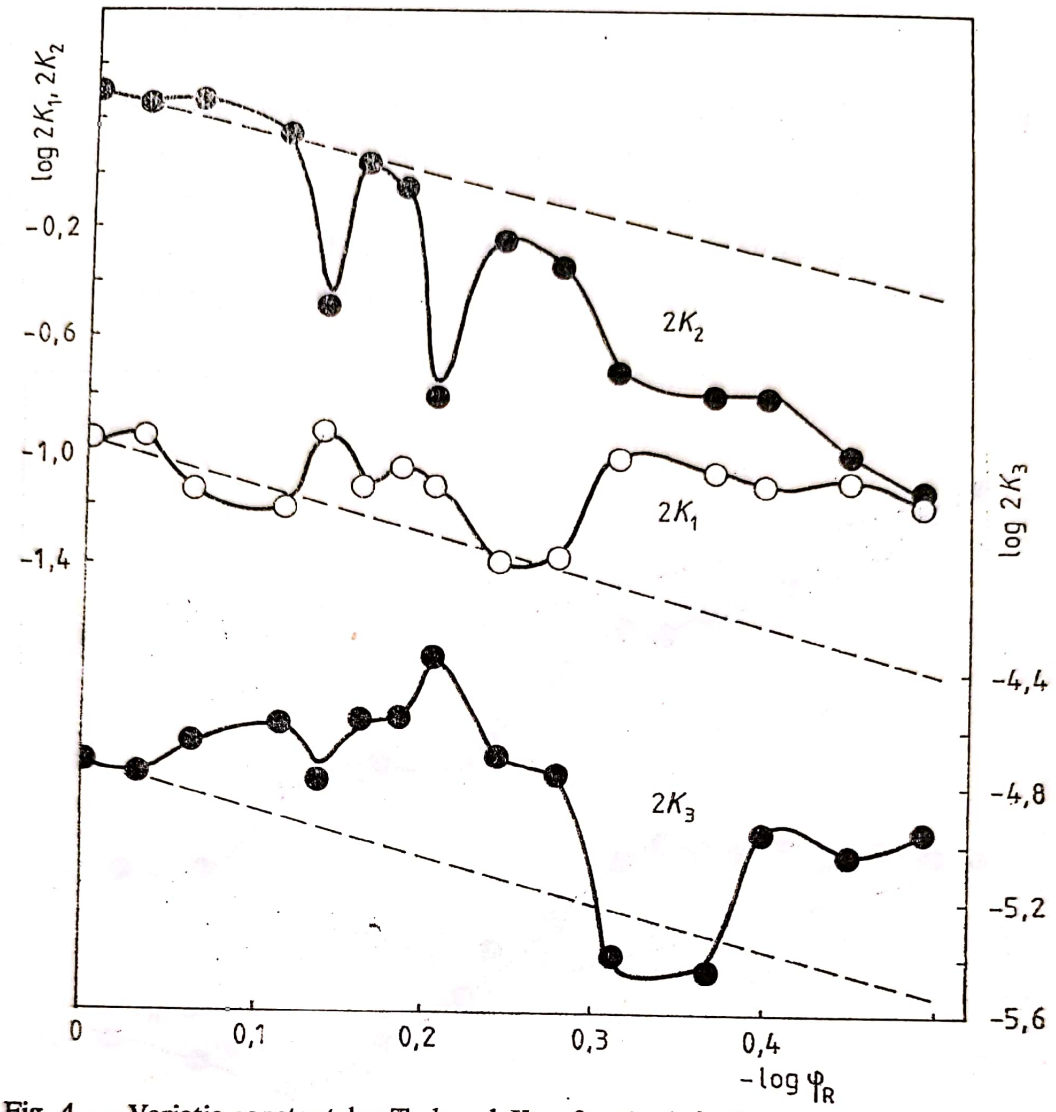


Fig. 4. — Variația constantelor Tschoegl K cu fracția de volum a elastomerului în matricea diluată pentru sistemul S-2/ulei I.

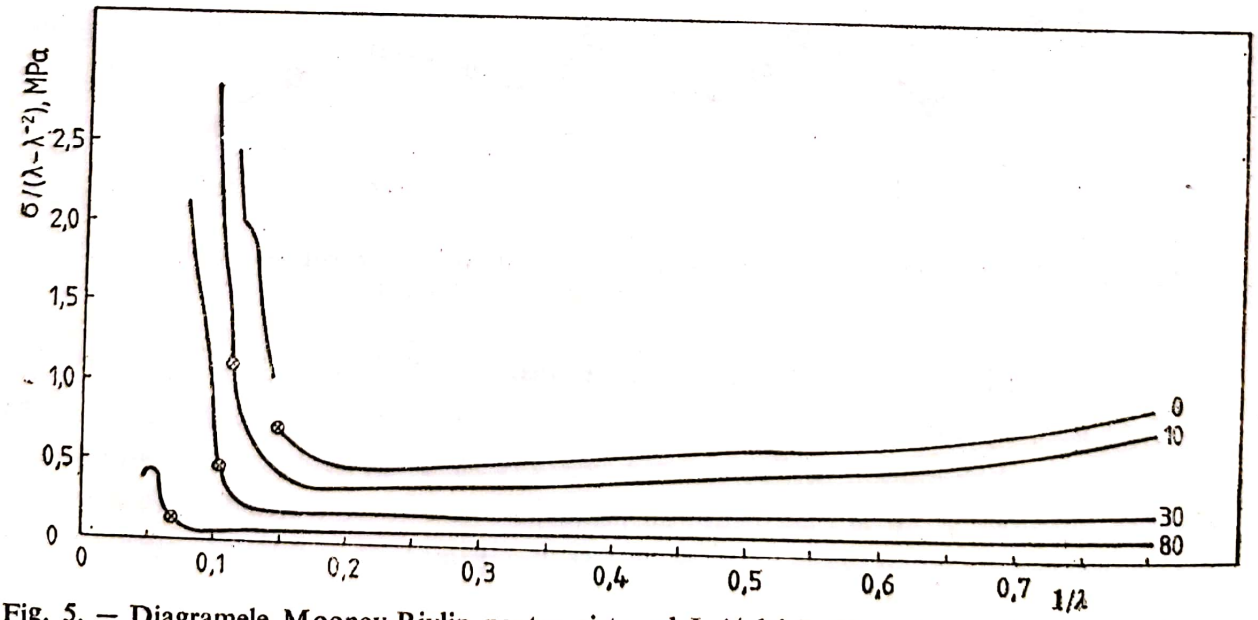


Fig. 5. — Diagramele Mooney-Rivlin pentru sistemul L-1/ulei I; filme depuse din toluen, după reîntindere la 80% din alungirea la rupere. Alungirea maximă la primul ciclu de întindere este marcată prin cercuri. Concentrația uleiului (în phr) este notată pe curbe.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se reprezintă valoarea constantei Tschoegl, K_2, pentru unul dintre bloc-copolimerii liniari şi toţi bloc-copolimerii stelaţi investigaţi după o preîntindere la 80% din alungirea la rupere în funcţie de fracţia de volum a elastomerului în

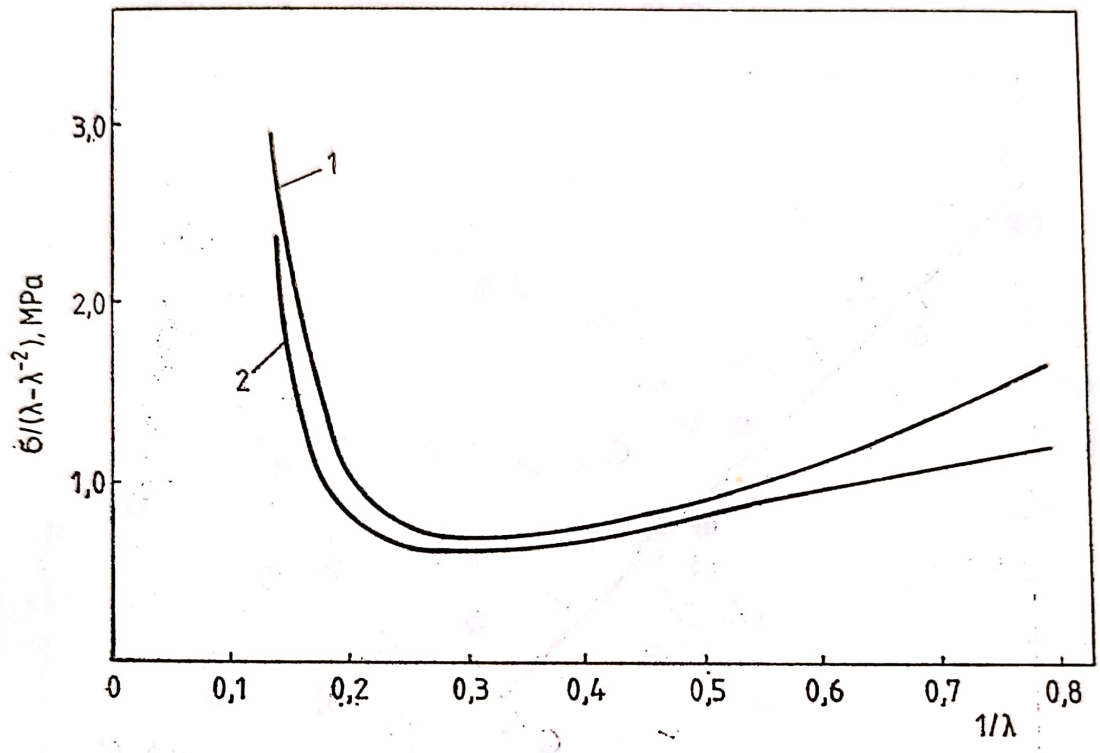


Fig. 6. — Diagrame Mooney-Rivlin pentru bloc-copolimeri stelaţi nediluaţi după preîntindere la 80% din alungirea la rupere. *1*. S-1; *2*. S-2.

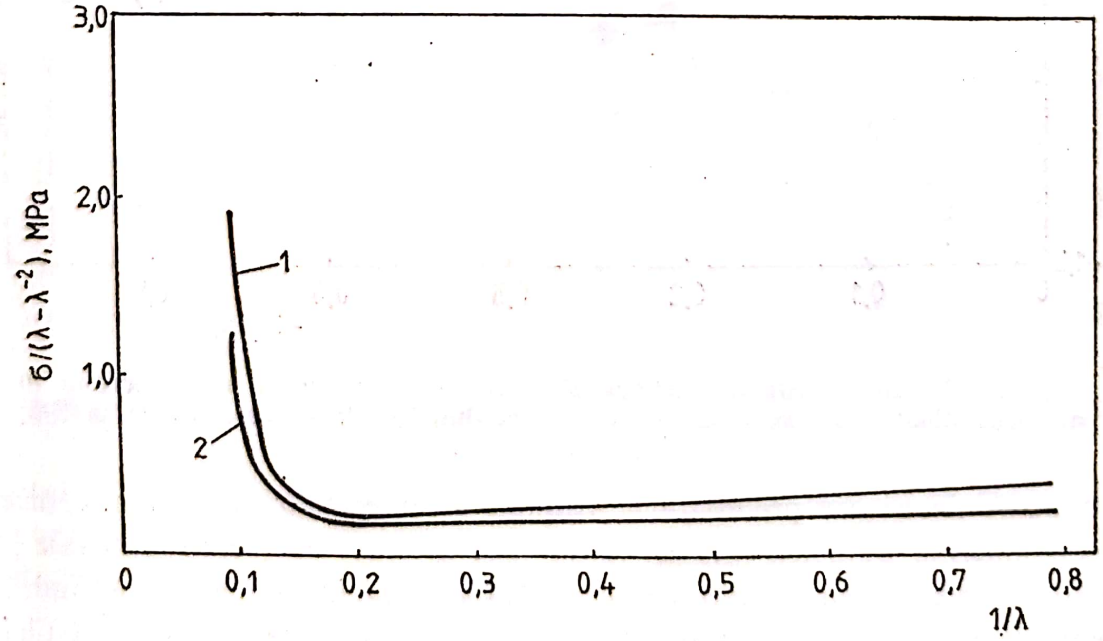


Fig. 7. — Diagrame Mooney-Rivlin pentru bloc-copolimeri stelaţi diluaţi cu 30 phr ulei I, după preîntindere la 80% din alungirea la rupere. *1*. S-1; *2*. S-2.

Scanned with OKEN Scanner

matricea diluată (fig. 8), se observă o variație neuniformă, panta acesteia (în diagrama dublu logaritmică) scăzînd cu creșterea gradului de diluare a matricei. La grade de diluare reduse K_2 variază cu φ_R^3, în timp ce în sisteme mai diluate această dependență se apropie de $\varphi_R^{1/3}$. În opinia noastră, această comportare este o consecință a îndepărtării masive de la echilibru a sistemelor preîntinse.

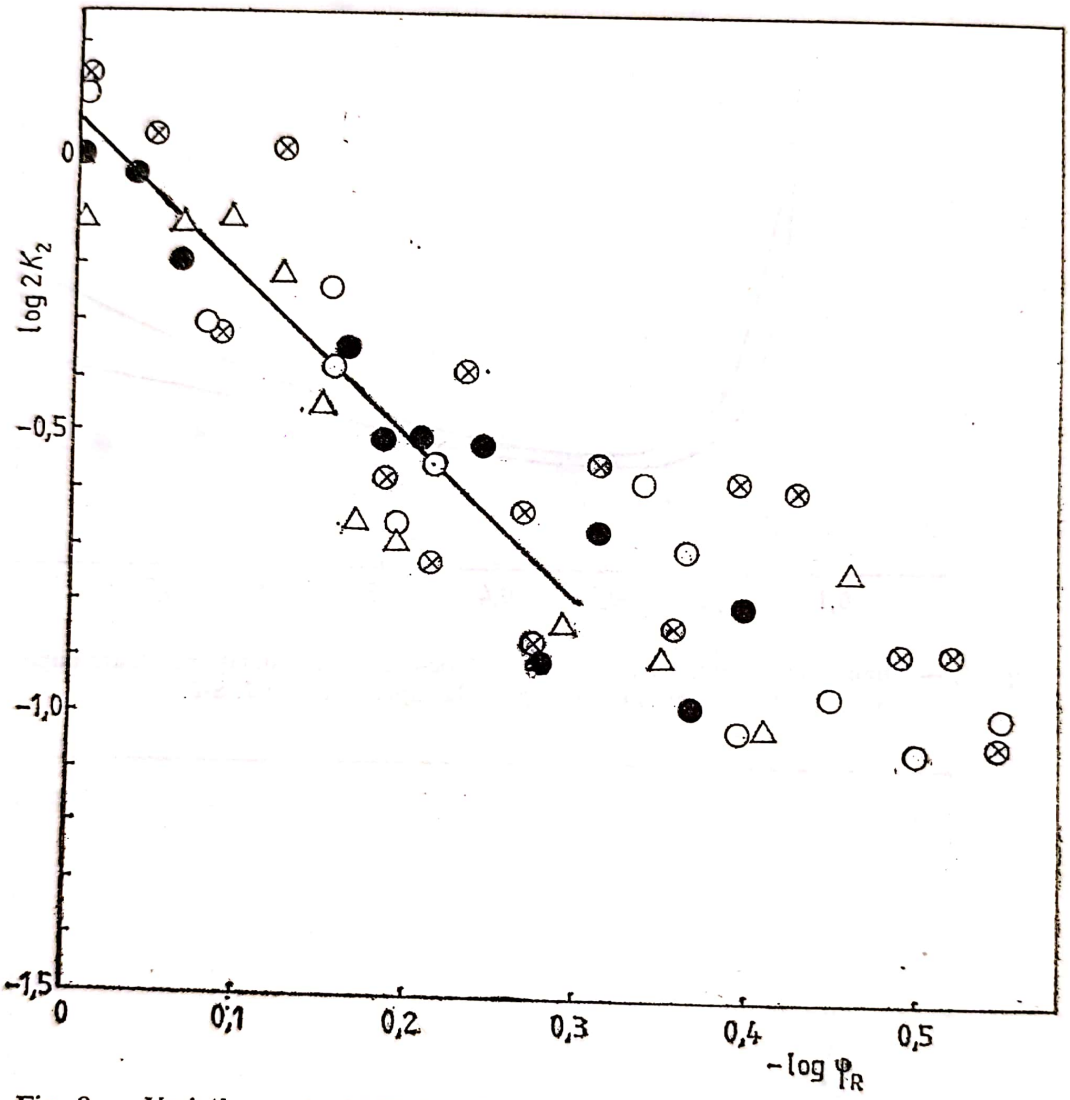


Fig. 8. — Variația constantei Tschoegl K_2 cu fracția de volum a elastomerului în matricea diluată, după preîntindere la 80% din alungirea la rupere. ○ S-1; ● S-2; ⊗ S-3; △ L-1.

Studiile anterioare privitoare la variația proprietăților fizice și mecanice ale bloc-copolimerilor butadien-stirenici la diluarea acestora cu uleiuri minerale [1, 2] au demonstrat existența unor tranziții, probabil de natură morfologică, induse de scăderea fracției de volum a fazei rigide disperse și asistate de prezența uleiului. S-a ajuns astfel la concluzia [1] că factorul determinant în declanșarea acestor tran-

Scanned with OKEN Scanner

ziţii îl constituie raportul dintre fracţia de volum a diluantului şi fracţia de volum a polistirenului, salturile în valorile diferitelor proprietăţi producîndu-se la aceleaşi rapoarte ulei/polistiren pentru toţi polimerii studiaţi, indiferent de structura sau compoziţia lor. Revenind acum la variaţiile menţionate ale constantelor lui

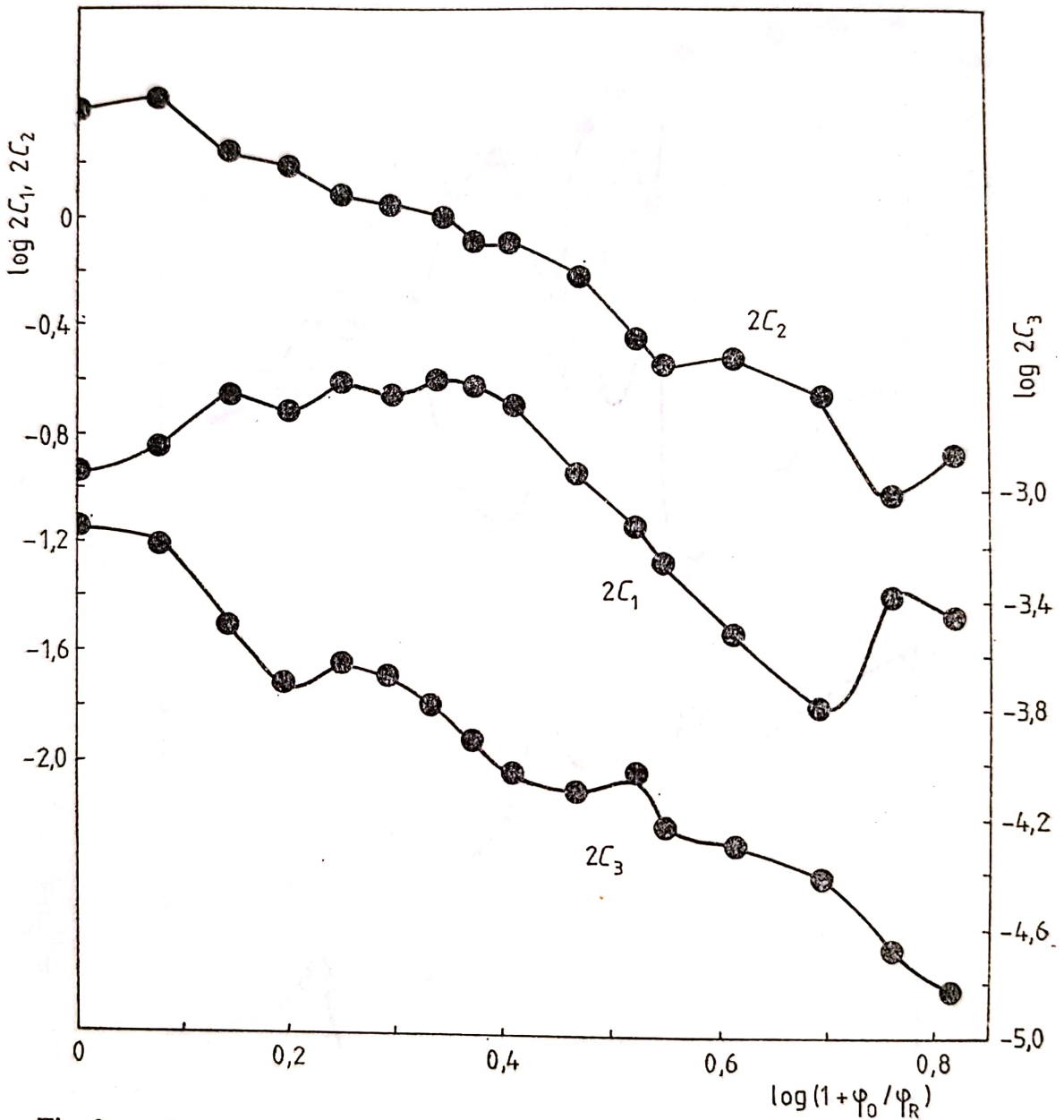


Fig. 9. — Variaţia constantelor Tschoegl C cu raportul ulei/polistiren pentru sistemul L-1/ulei I.

Tschoegl cu gradul de diluare al polimerilor constatăm că, dacă se reprezintă valorile constantelor C (ecuaţia (2)) în funcţie de raportul dintre fracţiile de volum ale uleiului şi polistirenului din sistem, pot fi identificate atît pentru un tribloc-copolimer liniar (fig. 9), cît şi pentru un bloc-copolimer stelat (fig. 10), maxime şi minime la valori φ_0/φ_S care corespund celor la care au fost constatate şi tranziţiile

celorlalte proprietăți fizice. Astfel, minimele constantei C_2 și maximele constantei C_1 pentru sistemul S-2/ulei I se găsesc la valori ale $\log(1 + \varphi_O/\varphi_S)$ de circa 0,3, 0,4 și 0,6, ca și în cazul proprietăților la rupere, și al gradului de orientare deter-

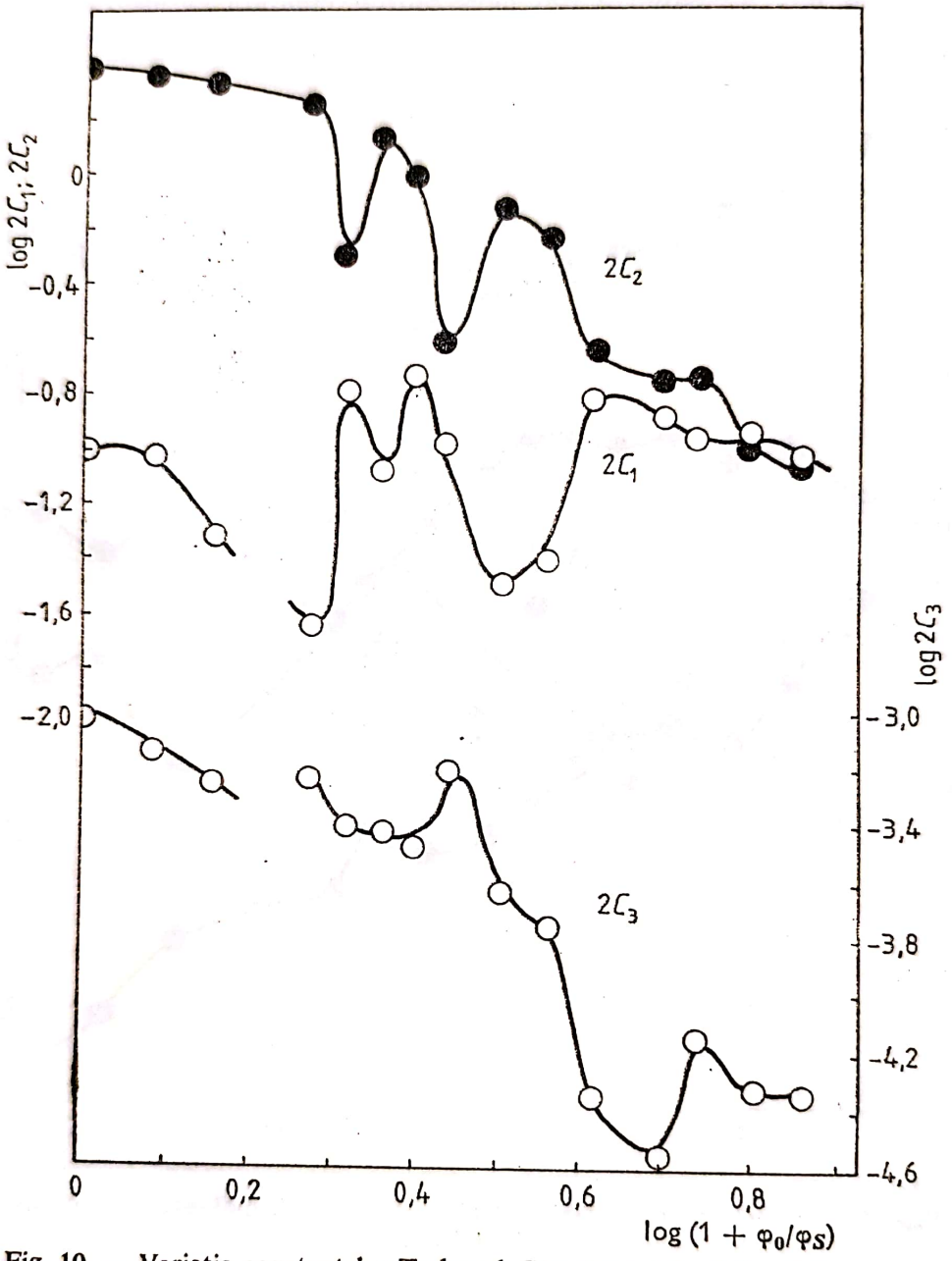


Fig. 10. — Variația constantelor Tschoegl C cu raportul ulei/polistiren pentru sistemul S-2/ulei I.

minat prin difracție de raze X etc.[1], ceea ce arată că și prin modelarea comportării la deformări mari cu ajutorul ecuațiilor constitutive cu 3 termeni se evidențiază aceleași fenomene care au loc prin diluarea sistemelor bloc-copolimere.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, E. Buzdugan, R. Stancu, I. Cerchez, în acest volum, p. 273.
2. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, E. Buzdugan, R. Stancu, *Rev. Roumaine Chim.*, **28**, 299 (1983), în acest volum, p. 299.
3. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 septembrie 1981.
4. M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, **11**, 582 (1940).
5. R. S. Rivlin, *Phil. Trans. R. Soc.*, A **241**, 379 (1948).
6. M. Shen, în „Science and Technology of Rubber", ed. F. R. Eirich, Academic Press, New York, 1978.
7. N. W. Tschoegl, *J. Polym. Sci.*, A-1, *9*, 1959 (1971).
8. L. Mullins, N. R. Tobin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2993 (1965).
9. H. M. Smallwood, *J. Appl. Phys.*, **15**, 758 (1944).
10. L. R. G. Treloar, *Rep. Prog.-Phys.*, **36**, 755 (1973).

Scanned with OKEN Scanner

BLOC-COPOLIMERI CU REȚELE DILUATE. STUDIUL COMPOUNDURILOR DE BLOC-COPOLIMERI STELAȚI EXTINȘI CU ULEI

ELENA CEAUȘESCU, D. POPA, R. BORDEIANU,
EMILIA SIMIONESCU, RODICA STANCU, IRINA CERCHEZ,
P. GHIOCA, GEORGETA BENESCU

În multe din aplicațiile lor practice, bloc-copolimerii elastomeri termoplastici se utilizează diluați cu uleiuri compatibile cu rețeaua elastică, în scopul îmbunătățirii proprietăților reologice, al realizării unui echilibru mai bun între anumite proprietăți fizico-mecanice, precum și datorită avantajelor economice pe care le aduce extinderea cauciucurilor cu uleiuri minerale, în general mai ieftine. De asemenea, în multe dintre recepturile folosite în cel mai important dintre sectoarele de utilizare a cauciucurilor termoplastice, și anume confecționarea de tălpi de încălțăminte prin injecție, amestecarea unor polimeri cu compoziții și mase moleculare diferite constituie o practică curentă în scopul atingerii unor caracteristici mecanice și de prelucrare care nu se pot realiza prin folosirea unui singur polimer.

În lucrarea de față ne-am propus să studiem variația unora dintre proprietățile mecanice ale amestecurilor de bloc-copolimeri extinși cu ulei în funcție de concentrația uleiului în compound și de proporția în care sînt prezente în amestec cauciucuri cu mase moleculare diferite, dar cu compoziție chimică identică. Întrucît sorturile de elastomeri termoplastici extinși cu ulei încă din faza de sinteză, conțin în mod uzual o proporție de 50 părți ulei mineral la 100 părți polimer de bază (33,3% ulei în copolimerul extins), în studiul nostru s-a pornit de la acest nivel de bază în amestecuri, explorîndu-se efectele introducerii unor cantități suplimentare de ulei.

Polimerii folosiți au fost sintetizați în soluție prin mecanism anionic utilizînd catalizatori organo-litici, prin procedeul cuplării catenelor active de dibloc-copolimer intermediar cu un agent de cuplare tetrafuncțional, obținîndu-se bloc-copolimeri stelați cu patru brațe. După sinteză polimerii au fost stabilizați cu 0,8% 2,6-di-terț-butil-*p*-crezol și au fost desolventați cu apă caldă și abur. Uscarea s-a

realizat pe o presă cu melc. Toți polimerii au fost extinși în soluție cu 50 phr ulei parafinic-naftenic rafinat prin contactare cu acid sulfuric. Proprietățile uleiului (ulei I) sînt date în ref. [1] (vezi p. 300). Proprietățile polimerilor de bază sînt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Proprietățile bloc-copolimerilor

Polimer	Conținut de stiren, % gr.	Masa moleculară, $\overline{M}_n \times 10^3$ g·mol^{-1}		
		$\overline{M}_S$	$\overline{M}_B$	$\overline{M}_{tot}$
S_1	55	30,2	99	220
S_2	55	24,2	79,2	176
S_3	40	25,3	151,8	253
S_4	40	17,8	106,8	178
S_5	30	21,3	198,8	284
S_6	30	15	140	200

Compoundarea polimerilor s-a efectuat pe valț, adăugîndu-se și cantitățile suplimentare de ulei. Amestecurile s-au realizat conform unei planificări factoriale (2 factori la 3 nivele) în care cei doi factori au fost concentrația de ulei și raportul între cei doi polimeri în amestec. Datorită diferenței dintre masele moleculare ale polimerilor cu același conținut de stiren care formează o pereche ($S_1 + S_2$, $S_3 + S_4$ și $S_5 + S_6$), acest ultim factor este o funcție de masa moleculară medie și de distribuția maselor moleculare ale amestecurilor.

Din amestecurile realizate pe valț s-au obținut prin comprimare plăci cu grosimea de 2 mm (pentru determinări de tracțiune) și 6 mm (pentru determinarea durității), care au servit pentru caraterizare. Rezultatele determinărilor (ca medii pe cîte 5 epruvete) au fost prelucrate cu ajutorul unui calculator electronic, fiind prezentate în cele ce urmează sub forma unor curbe de nivel în planul factorial.

După cum se observă din figura 1, rezistența la tracțiune a amestecurilor studiate scade, după cum era de așteptat [2], cu creșterea conținutului de ulei. Deși proporția de polimer cu masă moleculară ridicată, prezent în amestec, are de asemenea un oarecare efect asupra rezistenței la tracțiune, acesta este considerabil mai redus decît cel al gradului de diluare al sistemului de bloc-copolimer. Faptul că amestecurile de polimer cu mase moleculare diferite nu prezintă minime ale rezistenței la tracțiune poate fi interpretat ca o confirmare, cel puțin pentru cazurile studiate în lucrarea de față, a faptului că teoria ,,legăturilor slabe'' elaborată de Bueche [3] conform căreia, în rețelele elastice ruperea are loc pe catenele cele mai scurte, datorită capacităților reduse de deformare, nu ar fi valabilă.

Scanned with OKEN Scanner

Această teorie a fost dealtfel infirmată foarte recent de Mark [4] care a arătat că, în realitate, deformarea rețelelor elastice conținînd catene de lungimi diferite este neafină, fiind distribuită astfel încît catenele scurte sînt în cea mai mare parte elastic inactive.

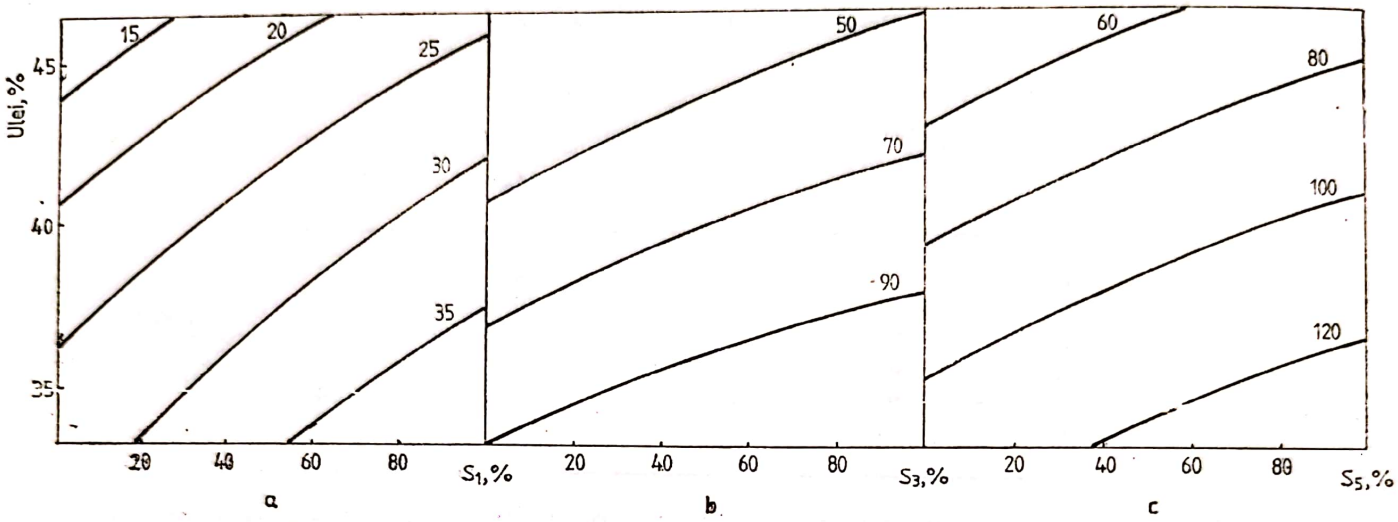


Fig. 1. —Variația rezistenței la tracțiune (daN·cm^{-2}) cu concentrația uleiului de extindere și cu compoziția amestecului de polimeri.
a. $S_1 + S_2$; *b*. $S_3 + S_4$; *c*. $S_5 + S_6$.

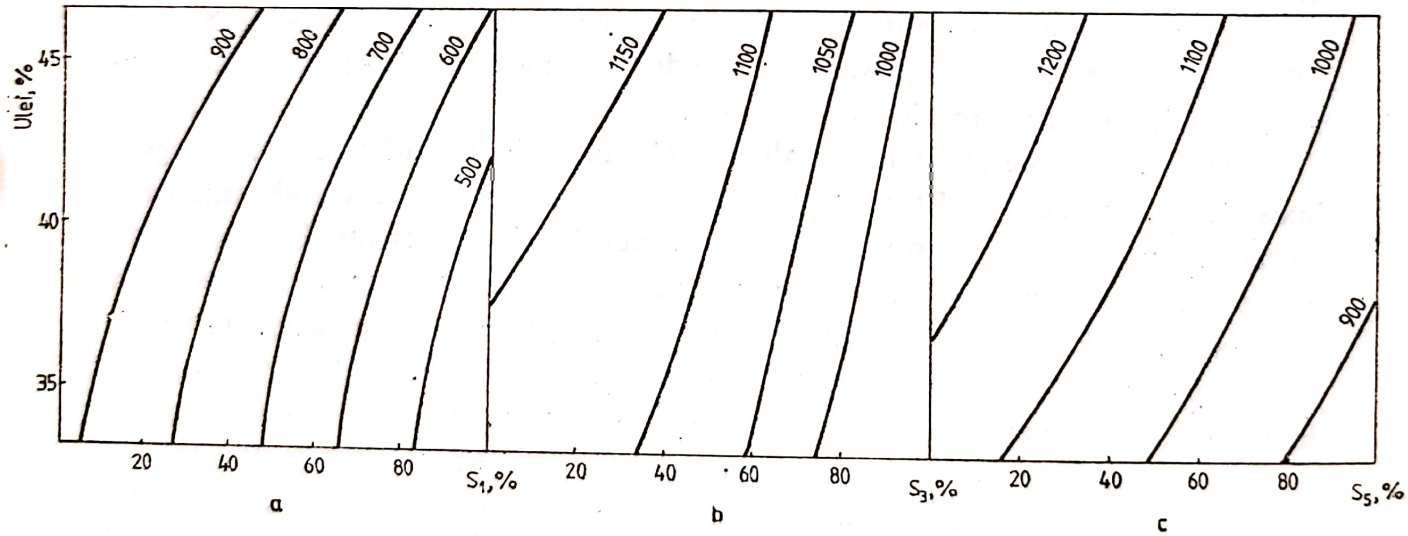


Fig. 2. — Variația alungirii la rupere (%) cu concentrația uleiului de extindere și cu compoziția amestecului de polimeri.
a. $S_1 + S_2$; *b*. $S_3 + S_4$; *c*. $S_5 + S_6$.

Variația alungirii la rupere, ε_b, cu factorii studiați este prezentată pentru cele trei serii de amestecuri, în figura 2. Se constată că acest indicator mecanic este influențat mai puternic de masa moleculară a amestecului decît de conținutul

Scanned with OKEN Scanner

de ulei de extindere în intervalul studiat. Comparînd datele obținute pentru concentrații constante de ulei, dar la compoziții diferite ale polimerilor de bază, se observă o scădere a indicatorului ε_b pe măsură ce amestecurile sînt mai bogate în stiren.

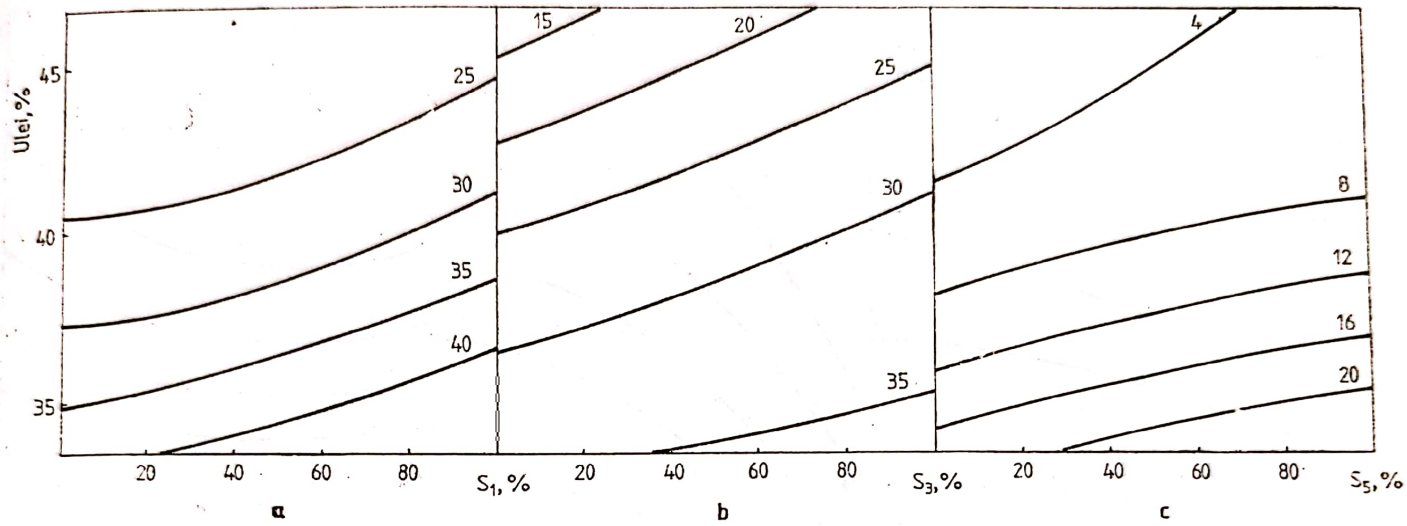


Fig. 3.—Variația rezistenței la sfîșiere (daN·cm^{-2}) cu gradul de diluare al amestecurilor de elastomeri și cu compoziția acestora.
a. $S_1 + S_2$; *b*. $S_3 + S_4$; *c*. $S_5 + S_6$.

Rezistența la sfîșiere (σ_t) prezintă, ca și celelalte măsuri ale rezistenței mecanice a amestecurilor, o scădere relativ rapidă cu creșterea gradului de diluare (fig. 3). În același timp, pe măsură ce crește proporția de polimer cu masa moleculară mai ridicată din amestec, rezistența la sfîșiere înregistrează o ușoară creștere. Această comportare confirmă cel puțin calitativ constatările făcute pe alți elastomeri și care au arătat existența unei dependențe între σ_t și $\overline{M}_n^{1/2}$ [5]. În același timp, rezistența la sfîșiere este cu atît mai ridicată cu cît conținutul de polistiren din sistem este mai mare.

Modulul de tracțiune la alungire 300 % (f) este cu atît mai scăzut cu cît conținutul de stiren din polimerul de bază este mai redus și cu cît rețeaua elastică este mai diluată [1]. Efectul concentrației de ulei și al raportului dintre bloc-copolimerii cu mase moleculare diferite dar același conținut de stiren asupra modulului de tracțiune este prezentat în figura 4. După cum era de așteptat, pentru aceeași concentrație de ulei în amestecul diluat de bloc-copolimeri, modulul cel mai înalt l-au prezentat compoundurile conținînd bloc-copolimerii S_1 și S_2 care au avut proporția cea mai ridicată de stiren, 55 %. Variația modulului cu compoziția chimică a polimerilor și gradul de diluare a confirmat corelațiile stabilite în cazul bloc-copolimerilor liniari extinși cu ulei [1]. La concentrație constantă de ulei se

constată o ușoară creștere a modulului de tracțiune cu masa moleculară medie a amestecului de polimeri.

Duritatea prezintă o dependență asemănătoare cu aceea a modulului de tracțiune cu cei doi parametri investigați, după cum se poate constata din figura 5.

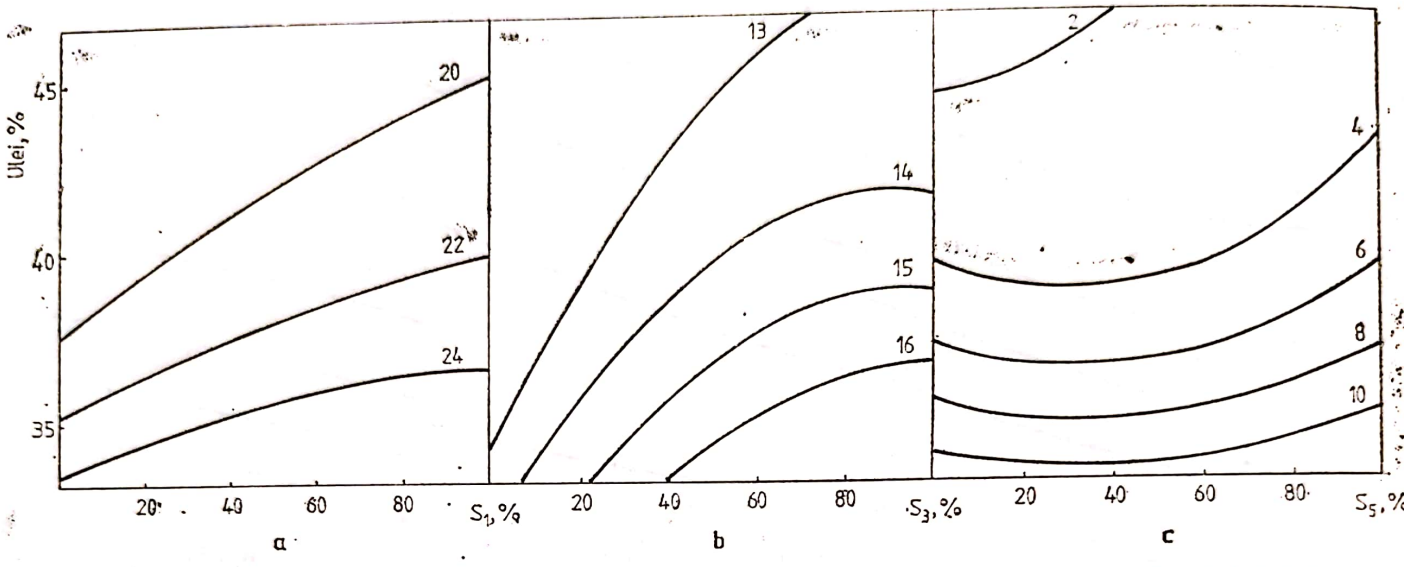


Fig. 4. — Variația modulului de tracțiune (daN·cm^{-2}) la alungire 300% cu concentrația uleiului de extindere și cu compoziția amestecului de polimeri.
a. $S_1 + S_2$; *b.* $S_3 + S_4$; *c.* $S_5 + S_6$.

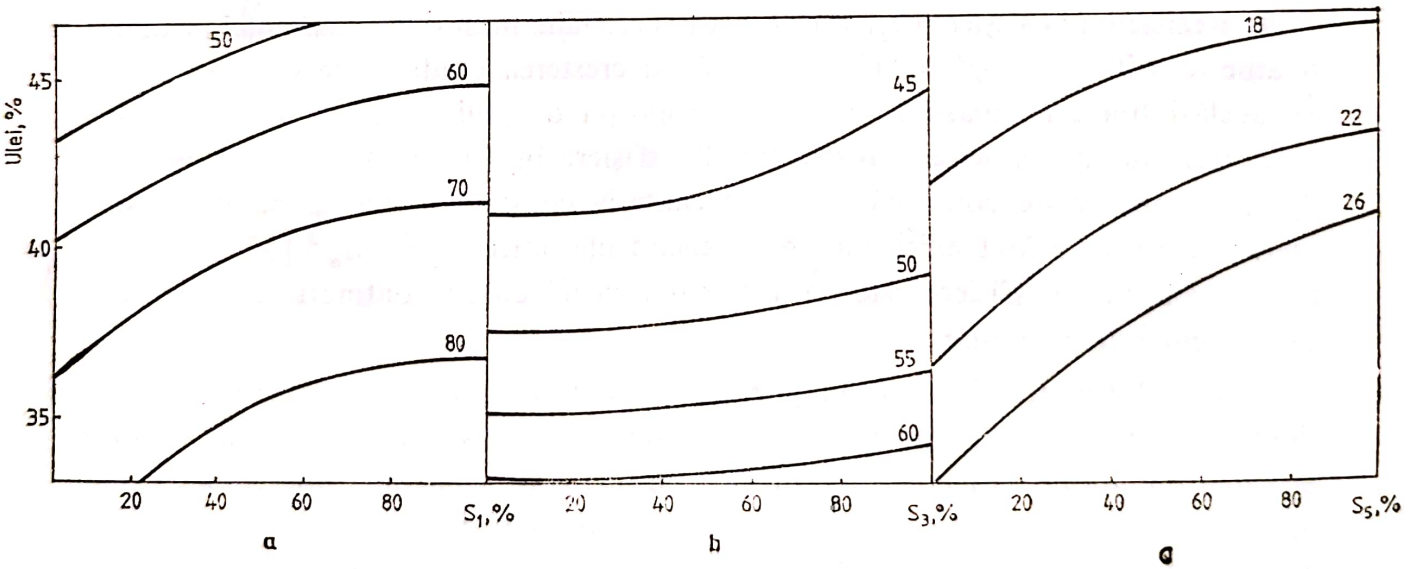


Fig. 5. —Variația durității (°Sh A) cu concentrația uleiului de extindere și cu compoziția amestecului de polimeri.
a. $S_1 + S_2$; *b.* $S_3 + S_4$; *c.* $S_5 + S_6$.

În general, între cele două mărimi există o strînsă corelație, duritatea putînd fi considerată drept o măsură a modulului de compresiune de deformări mici, astfel încît

Scanned with OKEN Scanner

dependența durității de gradul de diluare a rețelei elastice și de compoziția polimerului de bază are o formă asemănătoare cu aceea constatată în cazul modulului de tracțiune [6].

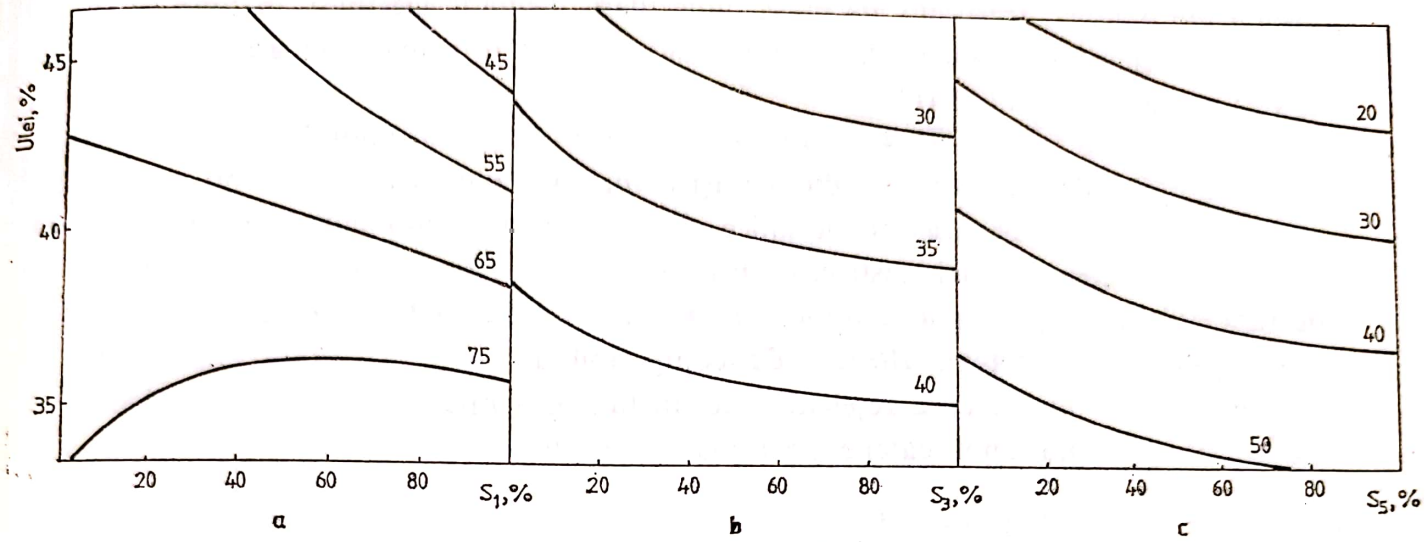


Fig. 6. — Variația deformării permanente la compresiune (Metoda B la 20°—24 ore) cu gradul de diluare și cu compoziția amestecului de elastomeri.
a. $S_1 + S_2$; *b*. $S_3 + S_4$; *c*. $S_5 + S_6$.

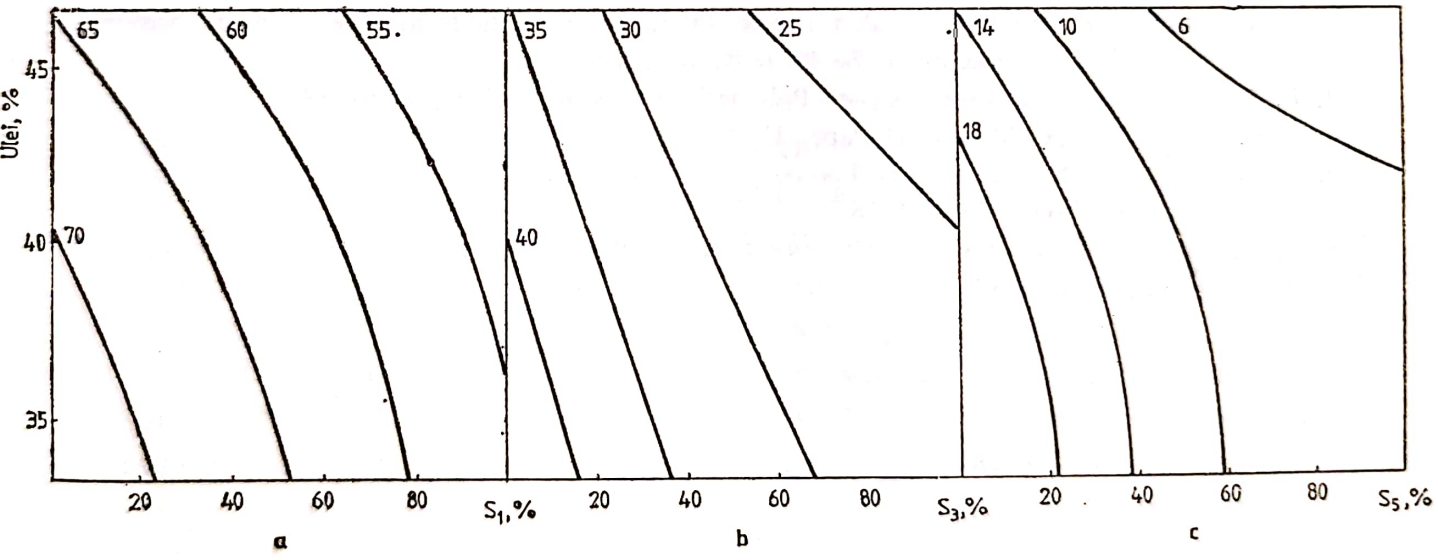


Fig. 7. — Variația alungirii remanente (%) cu concentrația uleiului de extindere și cu compoziția amestecului de polimeri.
a. $S_1 + S_2$; *b*. $S_3 + S_4$; *c*. $S_5 + S_6$.

Variația deformării permanente la compresiune (măsurată după 24 de ore la temperatura ambiantă conform STAS 7791-1967) (fig. 6) și aceea a alungirii remanente (fig. 7) cu factorii studiați arată dependențe calitativ similare; în ambele cazuri deformarea măsurată după înlăturarea efortului scade cu creșterea pro-

Scanned with OKEN Scanner

porției de polimer cu masă moleculară ridicată și a diluției rețelei elastice, dar se constată diferențe cantitative relativ importante între modul de variație al celor două mărimi. Astfel, alungirea remanentă depinde mai mult de compoziția amestecului de polimeri (respectiv de masa moleculară medie a acestuia), în timp ce în cazul deformării permanente la compresiune factorul principal este gradul de diluare cu ulei al polimerului.

Din datele prezentate se constată că prin amestecarea unor bloc-copolimeri cu mase moleculare diferite dar cu aceeași compoziție chimică se pot obține compounduri ale căror proprietăți mecanice sînt, în general, influențate puternic de gradul de diluare al rețelei elastice, de proporția de ulei de extindere și mai puțin de raportul dintre polimerii componenți. Rezultă că, cel puțin în cazul sistemelor bloc-copolimere cercetate, efectele de compatibilitate sînt mai puțin importante iar comportarea mecanică a rețelelor este, în linii generale, afectată într-o măsură redusă de prezența unor catene de lungimi diferite.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, I. Cerchez, E. Buzdugan, R. Stancu, *Rev. Roumaine Chim.*, **28**, 299 (1983).
2. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 septembrie 1981.
3. F. Bueche, „Physical Properties of Polymer", Interscience, New York, 1962.
4. J. E. Mark, IUPAC Macro' 83 Paper IV 5, Section IV, p. 17.
5. A. N. Gent, în „Science and Technology of Rubber", ed. F. R. Eirich, Cap. 10, Academie Press, New York, 1978.
6. E. Ceaușescu, R. Bordeianu, P. Ghioca, R. Stancu, I. Cerchez, E. Buzdugan, în acest volum, p. 328.

Scanned with OKEN Scanner

STUDIUL ROENTGENOGRAFIC AL CINETICII DE CRISTALIZARE A *trans*-POLIPENTENAMERULUI *)

ELENA CEAUȘESCU, C. RADOVICI, ANNELIESE CORNILESCU,
ELENA NICOLESCU, MARIA POPESCU, S. COCA, R. GROSESCU,
ALICE VASILESCU

Din datele roentgenostructurale prezentate într-o lucrare anterioară [1] a reieșit că în *trans*-polipentenamerul topit la temperaturi apropiate de temperatura de topire a fazei cristaline, modul de împachetare a macromoleculelor este apropiat de cel din polimerul cristalizat. Acest lucru ar trebui să se reflecte direct asupra cineticii de cristalizare. Datele cinetice din literatură [2] au fost obținute prin metode volumetrice, pe probe încălzite în prealabil timp de 15 min la +50°C „pentru a distruge nucleii cristalini". Apare interesant de studiat cinetica de cristalizare fără acest tratament termic, tocmai pentru a evidenția elementele de ordine din cristalin care se păstrează în topitură. Pe de altă parte, datele din literatură [3] indică o modificare a cineticii de cristalizare la 0 °C în funcție de raportul *cis-trans* al dublelor legături din polimer, astfel că ar fi util de stabilit în ce măsură acest efect poate fi utilizat pentru caracterizarea compoziției sterice a polipentenamerului.

Pentru urmărirea cineticii de cristalizare s-a utilizat camera de temperaturi joase URNT-180 a difractometrului DRON 2,0 cu goniometru orizontal și înregistrare pe contor cu scintilație, în schema Bragg-Brentano. S-a folosit radiația Cu K_α — filtrată cu Ni. S-a măsurat intensitatea la unghiul 2θ corespunzător maximului de difracție 110. Proba a fost supusă în prealabil unui ciclu răcire-încălzire cu paliere de 5 min la +10, 0, −10, −20, −40, −60 și −80 °C și apoi încălzită 10 min la +28 °C. A urmat răcirea bruscă la temperatura de cristalizare cu înregistrarea intensității la intervale de 20 sau 40 s în funcție de viteza de cristalizare la temperatura respectivă. Probele au fost pregătite sub formă de tablete cu diametrul de 12 mm și grosimea de circa 1,0 mm, din pelicule obținute prin evaporarea unor

*) Lucrare prezentată la al 29-lea Simpozion Internațional de Macromolecule—IUPAC—MACRO—83, București, 5—9 septembrie 1983.

Scanned with OKEN Scanner

soluții de 3% polimer stabilizat cu 1% Santoflex IP, în toluen și îndepărtarea solventului la vid înaintat timp de 48 de ore, la temperatura camerei. Concentrația de duble legături *trans* a fost determinată prin RMN de înaltă rezoluție, cu reproductibilitate de $\pm 0{,}5\%$.

În figura 1 sînt prezentate curbele cinetice obținute pe un polimer cu 86,8% duble legături *trans*. După cum se vede, scăderea temperaturii de cristalizare de la

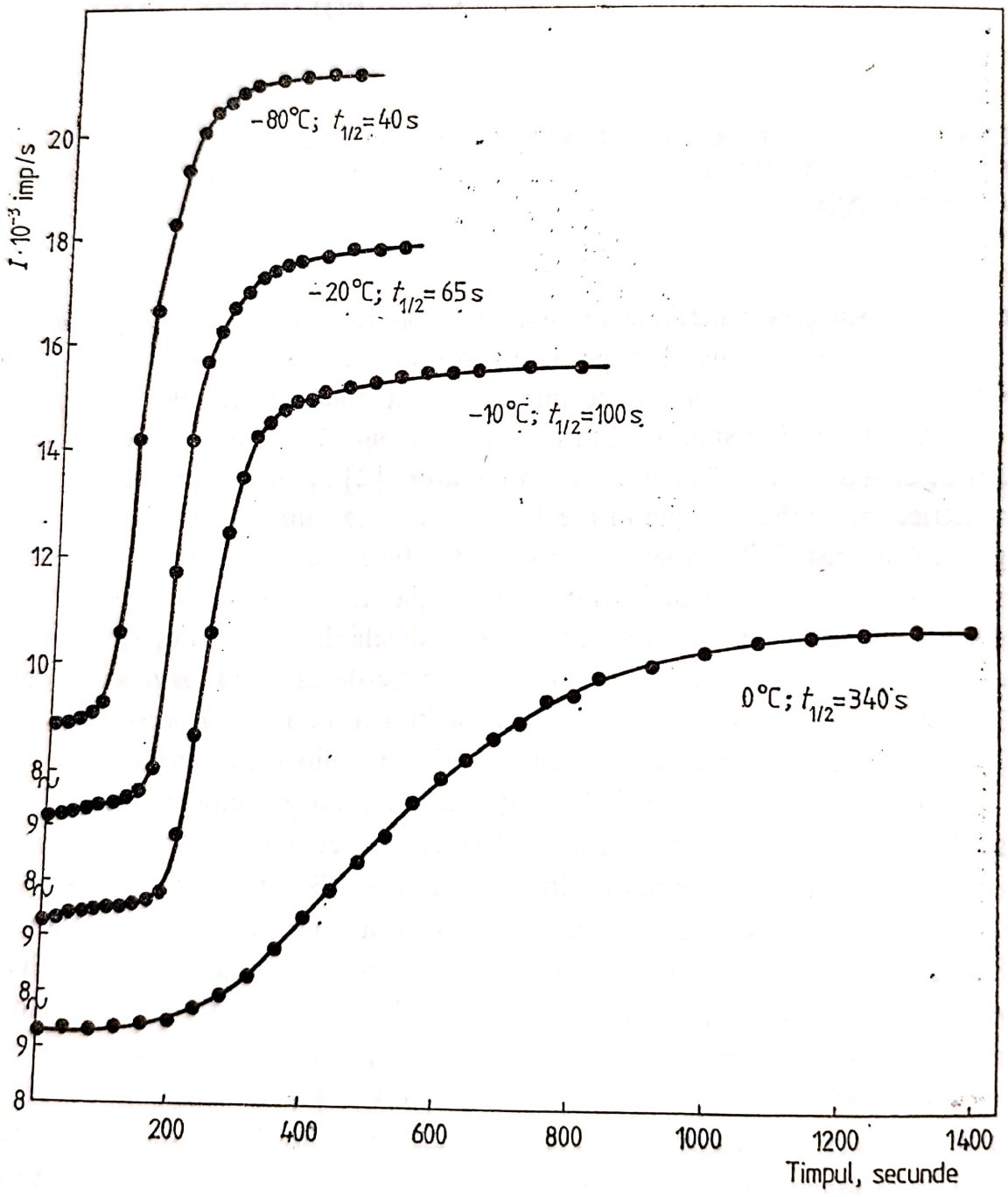


Fig. 1.—Dependența vitezei de cristalizare de temperatura de cristalizare (*trans*-polipentenamer cu 13,2% *cis*).

Scanned with OKEN Scanner

0° la −80 °C determină creşterea vitezei de cristalizare, respectiv scăderea timpului de cristalizare la jumătate din nivelul final ($t_{1/2}$) de la 340 la 40 s. Faţă de comportarea tipică de elastomer a *trans*-polipentenamerului, asemănătoare cauciucului natural, această evoluţie pare surprinzătoare. După cum se ştie [4], viteza de cristalizare a cauciucului natural creşte pînă la −26 °C după care scade practic la zero pînă la −50 °C, iar viteza maximă de cristalizare, calculată după $t_{1/2}$, este cu două ordine de mărime mai mică decît cea determinată pentru *trans*-polipentenamer, în timp ce punctele de topire şi cristalinităţile sînt foarte apropiate.

Din contră, cinetica de cristalizare a *trans*-polipentenamerului este similară cu aceea a polietilenei, atît ca viteză de cristalizare, cît şi ca evoluţie a vitezei de cristalizare cu temperatura, ceea ce se corelează cu similitudinea de structură cristalină subliniată anterior. Scăderea vitezei de cristalizare la cauciucul natural sub −26 °C, se datoreşte tranziţiei vitroase care la *trans*-polipentenamer are loc la temperaturi mult mai joase (−90 ÷ −100 °C).

Interpretarea cu ajutorul ecuaţiei Avrami:

$$\frac{1}{1-x} = e^{Kt^n}$$

(unde x este gradul de transformare, t timp, iar K şi n sînt constante) a datelor cinetice din figura 1 arată că pentru temperatura de 0 °C acestea verifică satisfăcător ecuaţia pînă la grade de transformare de peste 90% (fig. 2). Se obţine pentru n o valoare de 1,92 apropiată de cea dată în literatură pentru un conţinut de 85% *trans* [2] precum şi de valoarea teoretică 2, care înseamnă o creştere liniară a cristalitelor. Constanta de viteză $K = 2{,}1 \cdot 10^{-2}$ este de 25 de ori mai mare decît aceea dată în literatură pentru probe încălzite în prealabil la +50 °C ($K = 8{,}1 \cdot 10^{-4}$) în timp ce $t_{1/2}$ este de 3,5 ori mai mic (5,7 min faţă de 20 min).

În alte lucrări [3, 5] sînt comunicate valori şi mai mari pentru $t_{1/2}$ la 0 °C dar nu se specifică tratamentul aplicat probelor.

Viteza de cristalizare net superioară, obţinută pe probe cristalizate în prealabil la temperaturi joase, în comparaţie cu probele încălzite în prealabil la +50 °C concordă cu ideea păstrării în topitură a unor elemente de ordine din cristalin; pentru ca acestea să dispară sînt necesare temperaturi mult superioare temperaturii de topire.

La −10 °C datele cinetice nu se mai încadrează în ecuaţie decît pentru porţiunea de început a curbei de cristalizare, iar valoarea lui n scade la 1,60. Pentru temperaturi şi mai scăzute ($t_{1/2}$ mai mic) aceste efecte se accentuează. În acest caz $t_{1/2}$ este mai mic decît timpul necesar termostatării probei la temperatura respectivă şi polimerul cristalizează parţial înainte de a ajunge la temperatura la care se

Scanned with OKEN Scanner

fac măsurătorile cinetice. Entalpia de cristalizare relativ ridicată a *trans*-polipentenamerului amplifică și mai mult acest efect. Datele din literatură [6, 7] permit să se aprecieze că o creștere a cristalinității cu 1% determină o încălzire a probei cu aproximativ 1°C, în timp ce timpul necesar termostatării este de ordinul minutelor. Din această cauză nu se poate evidenția scăderea vitezei de cristalizare nici la —80 °C.

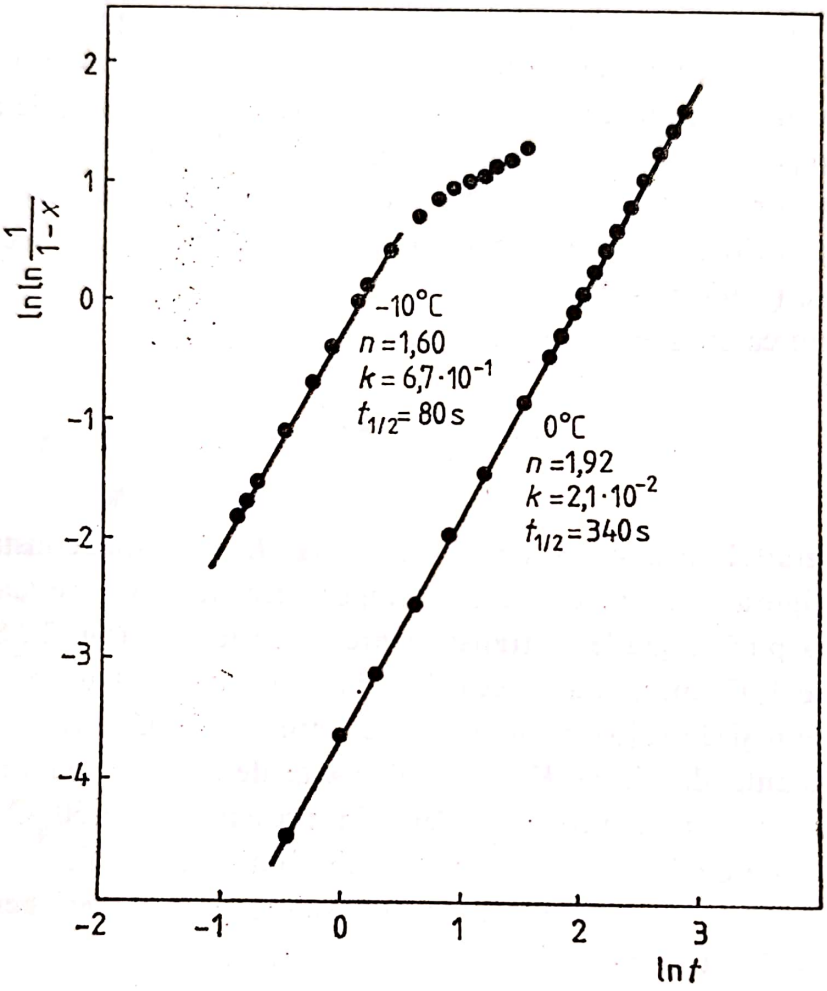


Fig. 2. — Interpretarea cineticii de cristalizare cu ajutorul ecuației Avrami.

Pentru a studia cinetica de cristalizare la temperaturi joase, polimerul topit a fost călit în azot lichid și introdus în camera de temperaturi joase la —120 °C. În acest caz cristalizarea are loc la încălzire peste —100 °C și viteza de cristalizare este într-adevăr mică. În figura 3 este prezentată curba cinetică la —70 °C.

Difractograma polimerului astfel cristalizat este însă net diferită de aceea obținută prin răcirea polimerului pornind de la temperatura camerei (fig. 4). Înseamnă că structura cristalină a polimerului astfel cristalizat este alta decît aceea ortorombică

Scanned with OKEN Scanner

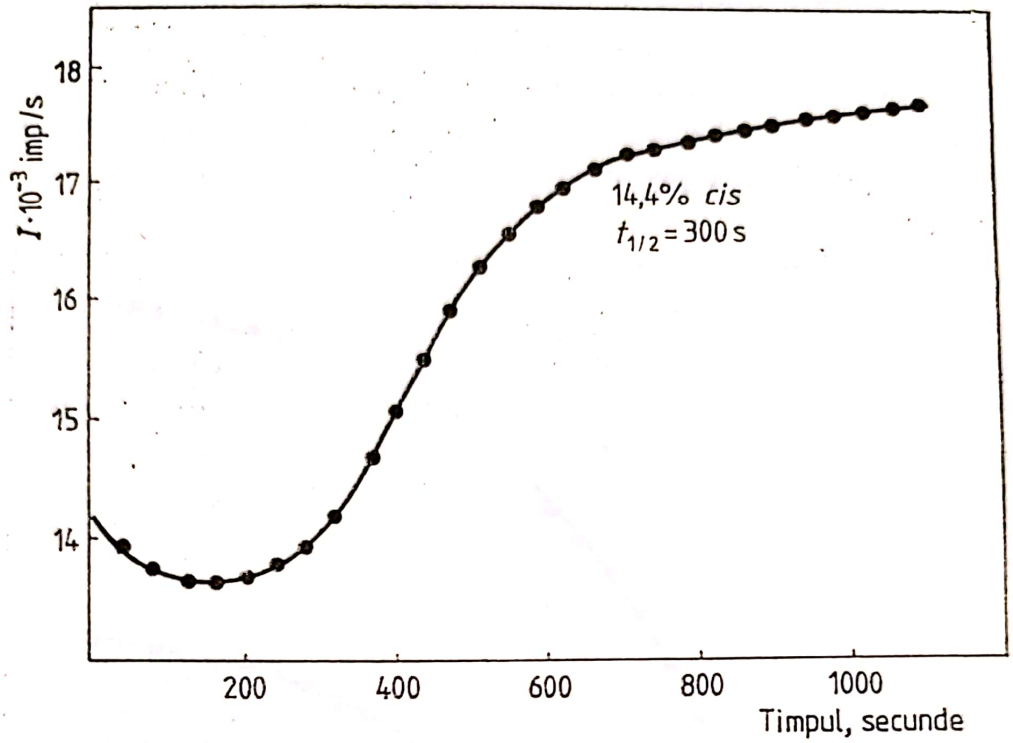


Fig. 3. — Curba cinetică la —70°C după răcirea rapidă a probei de polimer.

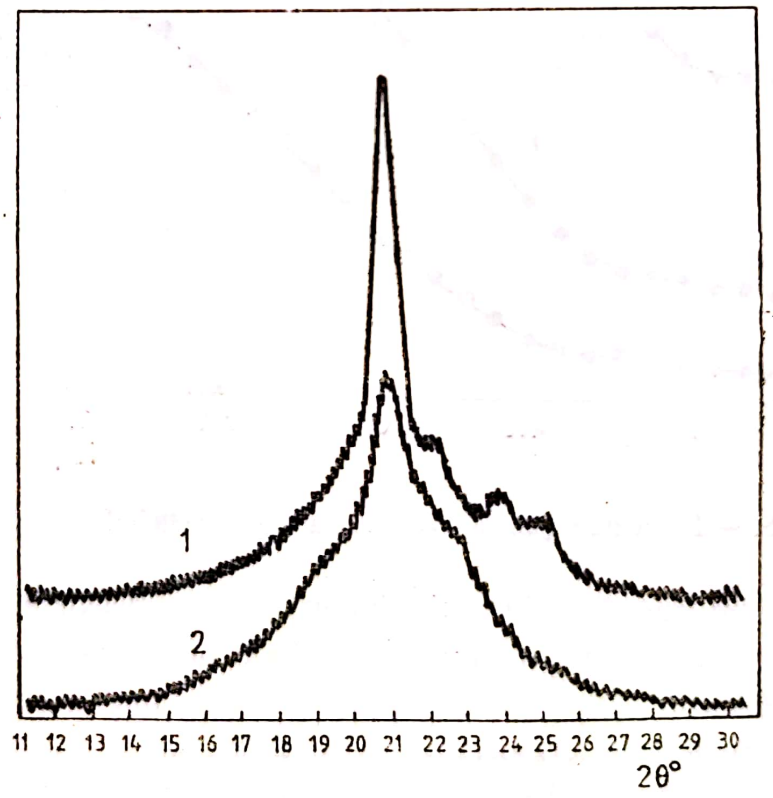


Fig. 4. — Difractograma la —70°C.
1 — răcire lentă; *2* — răcire rapidă la —130°C urmată de încălzire la —70°C.

Scanned with OKEN Scanner

cunoscută în literatură și studiată de noi anterior [1] care se obține prin răcire lentă sau etirare. Creșterea temperaturii de cristalizare duce la creșterea cristalinității, noua structură menținîndu-se pînă la temperatura de topire. Datele cinetice astfel obținute necesită deci o analiză corespunzătoare înainte de a fi comparate cu cele obținute prin răcirea lentă a polimerului.

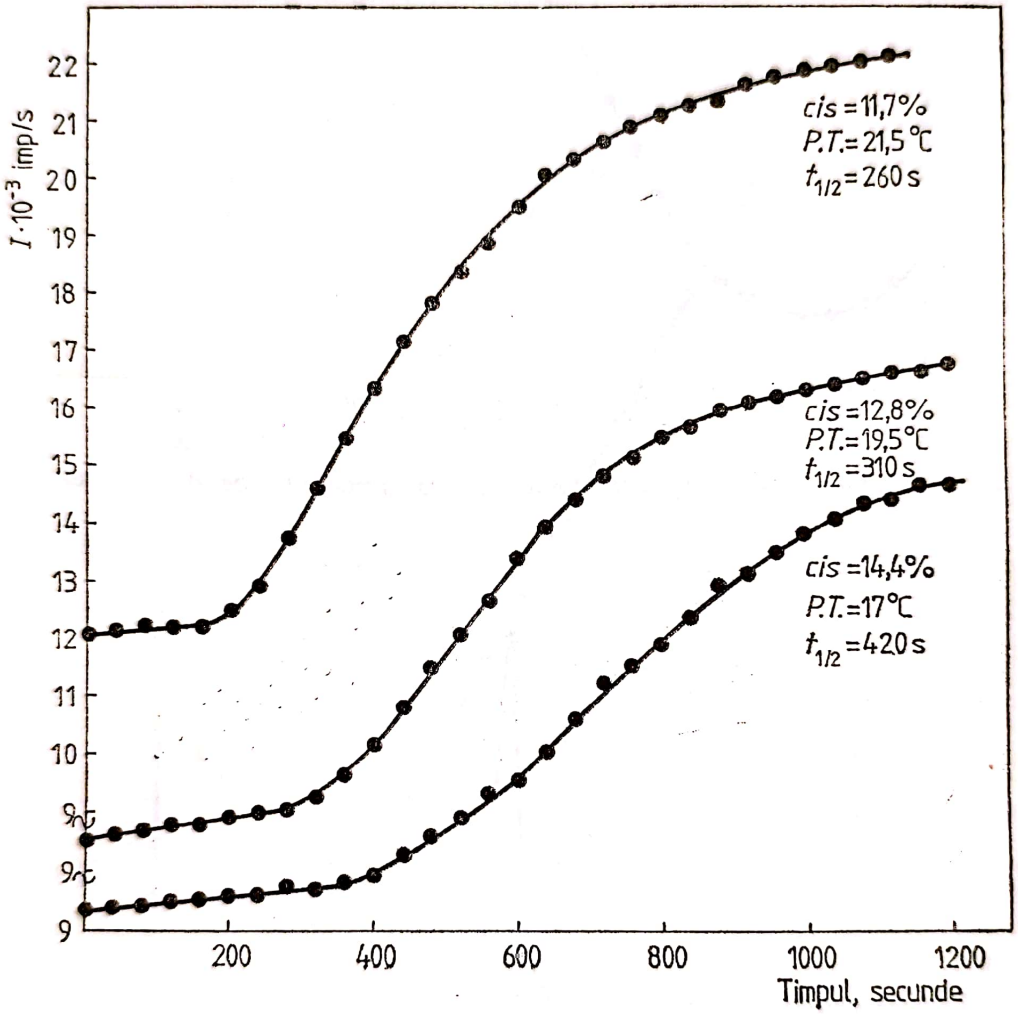


Fig. 5. — Influența raportului *cis/trans* asupra cineticii de cristalizare.

În figura 5 sînt puse în evidență posibilitățile metodei de a diferenția probele în funcție de raportul *cis/trans*. Variații de 1% în conținutul de *trans* duc la variații de aproximativ 60 s ale $t_{1/2}$, de aproximativ 3 ori mai mari decît eroarea în determinarea lui t_0 (perioadă de termostatare și inducție), care este determinantă pentru precizia cu care se obține $t_{1/2}$. Este deci posibil să se sesizeze diferențe de 0,5% conținut de *trans* pentru probe care au viscozități intrinseci apropiate și deci diferențe mici de lungime a lanțurilor moleculare [8].

Scanned with OKEN Scanner

Metoda apare ca deosebit de eficientă pentru caracterizarea şarjelor industriale. Sensibilitatea mare a cineticii de cristalizare faţă de raportul *cis/trans* are la bază pe de o parte coeficientul de temperatură ridicat al vitezei de cristalizare, iar pe de altă parte variaţia temperaturii de topire a polimerului o dată cu modificarea raportului *cis/trans*, ceea ce se traduce în grade de suprarăcire diferite pentru aceeaşi temperatură de cristalizare.

În cadrul studiului întreprins s-a pus la punct o tehnică roentgenografică pentru studiul cineticii de cristalizare a *trans*-polipentenamerului şi s-a demonstrat utilitatea acestei tehnici pentru studiul fenomenului de memorie solidă a topiturii şi pentru controlul raportului *cis/trans* în *trans*-polipentenamer. De asemenea, s-a pus în evidenţă existenţa unei structuri cristaline de temperatură joasă a polipentenamerului, diferită de structura ortorombică cunoscută.

BIBLIOGRAFIE

1. Elena Ceauşescu, C. Radovici, A. Cornilescu, E. Nicolescu, M. Popescu, S. Coca, în: E. Ceauşescu, „Noi cercetări în domeniul compuşilor macromoleculari", Edit. Academiei, Bucureşti, 1981, p. 514.
2. A. Capizzi, G. Gianotti, *Makromol. Chem.*, **157**, 123 (1972).
3. F. Haas, D. Theisen, *Kaut. u. Gummi Kunst.*, **23**, 502 (1970).
4. Leo Mandelkern, „Kristalizaţia polimerov", Izd Himia, 1966, p. 218.
5. G. E. Novikova, A. I. Marei, B.D. Babiţki, „Fiziceskie i mehaniceskie svoistva novîh elastomerov", Moskva, 1978, p. 52.
6. B. V. Lebedev I. V. Rabinovici, V. Ia. Liteagov, Iu. V. Korşak, V. M. Kuteinikov, *Vysokomol. Soedineniya*, (A) **18**, 2444 (1976).
7. Ch. E. Wilkes, M. J. P. Peklo, R. J. Minchak, *J. Polym. Sci., Symposium, 43*, 97 (1973).
8. S. M. Kuznețova, L. S. Priss, V. A. Vorobeva, *Kauchuk i Rezina*, *2*, 9—11 (1982).

Scanned with OKEN Scanner

INFLUENȚA CANTITĂȚII DE ULEI ȘI DE NEGRU DE FUM ASUPRA PROPRIETĂȚILOR TERPOLIMERILOR ETILENĂ-PROPILENĂ-DIENĂ*)

ELENA CEAUȘESCU, N. TUDORACHE, MARIA MĂRGINEANU,
F. BĂRBUCEANU, T. BĂLAN

Elastomerii etilenă-propilenă-dienă (EPDM) au o înaltă capacitate de extindere cu ulei. Compensînd efectul de înmuiere al uleiului prin efectul de ranforsare al negrului de fum, se pot obține vulcanizate cu proprietăți de elasticitate și rezistență valoroase chiar la încărcări globale (ulei + negru de fum) foarte mari, de exemplu 300 phr (părți la 100 părți cauciuc).

Ținînd cont de efectul contrar exercitat asupra proprietăților vulcanizatelor de către ulei și negru de fum, la studierea extinderii cu ulei a terpolimerilor etilenă-propilenă-dienă ROMTER, s-a urmărit concomitent influența acestor doi parametri.

Studiul s-a efectuat pe un domeniu larg de concentrații de ulei și negru de fum, și anume 50—150 phr ulei și 75—225 phr negru de fum, domeniu care să corespundă diverselor aplicații ale acestor elastomeri.

Alegerea recepturii și a tipului de negru de fum s-a făcut astfel încît pe baza rezultatelor obținute să se poată aprecia comportarea terpolimerului extins și în amestecuri cu alte tipuri de negru de fum. S-a utilizat o rețeptură tip pentru controlul de calitate a loturilor de cauciuc EPDM, iar negrul de fum ales (FEF) este un sort cu efect ranforsant mediu.

Ca ulei de extindere a fost ales uleiul alb ușor, un ulei parafinic incolor care nu ridică probleme de pătare.

S-au preparat terpolimeri etilenă-propilenă extinși cu ulei, care au fost apoi prelucrați și caracterizați. Terpolimerul utilizat pentru extindere a fost ROMTER sort F, ale cărui caracteristici sînt prezentate în tabelul 1 și în figura 1.

*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 28—29 ianuarie 1983.

Scanned with OKEN Scanner

Extinderea cu ulei a fost realizată prin adăugarea sub agitare a unei cantități corespunzătoare de ulei la soluția de polimer, din care s-a separat polimerul extins. Toate sorturile de terpolimer extins, chiar cele având încorporată cantitatea maximă de ulei — 150phr, au prezentat un aspect comercial, putînd fi stocate și transportate fără probleme.

Tabelul 1

Proprietățile fizico-chimice ale terpolimerului etilenă-propilenă-dienă neextins cu ulei

Propilenă, g%	45
Nesaturare, indice iod	8,4
Viscozitate inerentă, $\bar{\eta}_{inh}$, $dl \cdot g^{-1}$	2,3
Gel, g%	13
Cenușă, g%	0,1
Viscozitate Mooney $ML(1+4)$ 125°C	84

În scopul studierii efectului simultan al celor doi parametri (ulei și negru de fum) s-a recurs la un sistem de programare factorială ortogonală cu doi factori pe trei nivele (3^2).

Au fost preparate trei sorturi de cauciuc extins, având 50, 100 și respectiv 150 phr ulei, cu care au fost realizate amestecuri, conform recepturii date în tabelul 2. Pentru fiecare sort de cauciuc extins au fost realizate trei amestecuri conținînd 75, 150 și respectiv 225 phr negru de fum. Amestecurile au fost efectuate pe valț, pentru a se putea urmări modul de încorporare a ingredienților. S-a observat că amestecarea se îmbunătățește cu creșterea cantității de ulei înglobat în polimer.

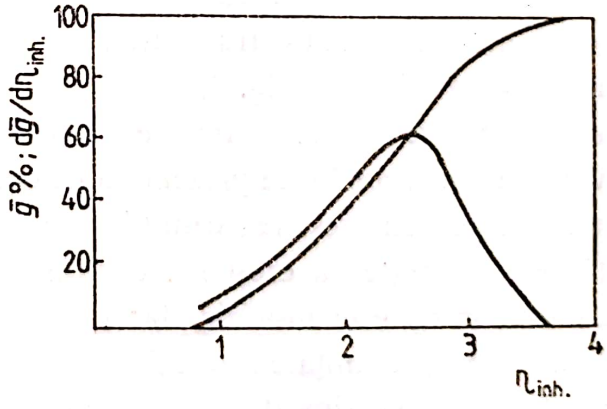


Fig. 1. — Distribuția masei moleculare a terpolimerului etilenă-propilenă-dienă ROMTER F neextins cu ulei.

Pe amestecurile obținute s-a determinat viscozitatea Mooney și reogramele la 160 °C. Amestecurile s-au vulcanizat la 160 °C timp de 30 min (timp la care reogramele arată că vulcanizarea s-a terminat) și s-au determinat indicatorii fizico-mecanici și duritatea. Separat s-au făcut în matrițe speciale piese pe care s-a determinat rezistența la sfîșiere.

Pe baza datelor obținute la caracterizare, pentru acei indicatori pentru care tratarea matematică a fost posibilă (au existat răspunsuri reale pentru toate cele 9 experimente) s-au calculat coeficienții ecuației hipercuadrice a curbelor de nivel:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2.$$

Tabelul 2

Rețeptura utilizată la prepararea amestecurilor de vulcanizare conform programării factoriale

Elastomer	100 părți
Ulei alb ușor	variabil
Negru de fum FEF	variabil
ZnO	5
Acid stearic	1
TMTMS	1,5
MBT	0,75
Sulf	1,5

La calcularea curbelor s-a făcut o extrapolare a domeniului cu 20%. S-a constatat o bună concordanță a valorilor calculate cu cele experimentale, în limitele preciziei metodei de calcul.

În figurile 2—8 sînt date curbele de nivel pentru cei 6 indicatori introduși în calcul.

Viscozitatea Mooney $ML(1+4)125\,°C$ scade cu creșterea încărcării de ulei și crește cu aceea de negru de fum, așa cum era de așteptat. Liniile de viscozitate Mooney constantă sînt dispuse aproximativ paralel, valorile crescînd de-a lungul unei diagonale care unește punctul de concentrație maximă de ulei și minimă de negru de fum cu punctul opus al domeniului extrapolat, care reprezintă concentrația minimă de ulei și maximă de negru de fum (fig. 2).

Duritatea Shore A (fig. 3) are o evoluție similară cu cea a viscozității Mooney.

O variație interesantă este prezentată de curbele forță-alungire (fig. 4). Modulul de elasticitate scade cu creșterea cantității de ulei (curbele *1*, *4*, *7*) și la o încărcare constantă de ulei crește cu creșterea cantității de negru de fum (curbele *1*, *2*, *3*). Evoluția curbelor nu este însă simplă: la încărcări mari de negru de fum curbele prezintă inflexiuni pronunțate Acest fenomen se observă foarte clar la curba *3* care corespunde încărcării maxime de negru de fum (225phr) și minime de ulei (50phr); amestecul respectiv s-a prelucrat greu pe valț, foaia obținută în final a avut un aspect grăunțos, ceea ce indică o dispersie nesatisfăcătoare a negrului de fum în masa cauciucului. Inflexiunea curbei se poate datora faptului că în condițiile de solicitare dată, sub presiunea aglomeratelor de negru de fum o parte din legăturile de reticulare și chiar unele catene s-au rupt, generînd un fenomen de curgere; la aceasta ar putea

Scanned with OKEN Scanner

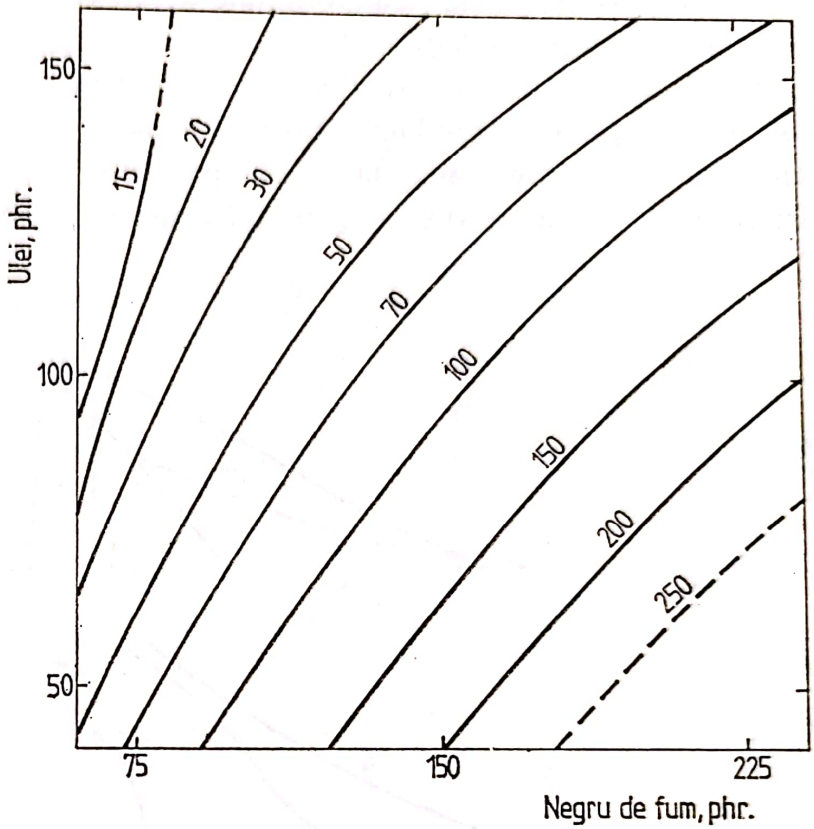


Fig. 2. — Influența cantității de negru de fum și de ulei asupra viscozității Mooney $ML(1+4)$ 125°C.

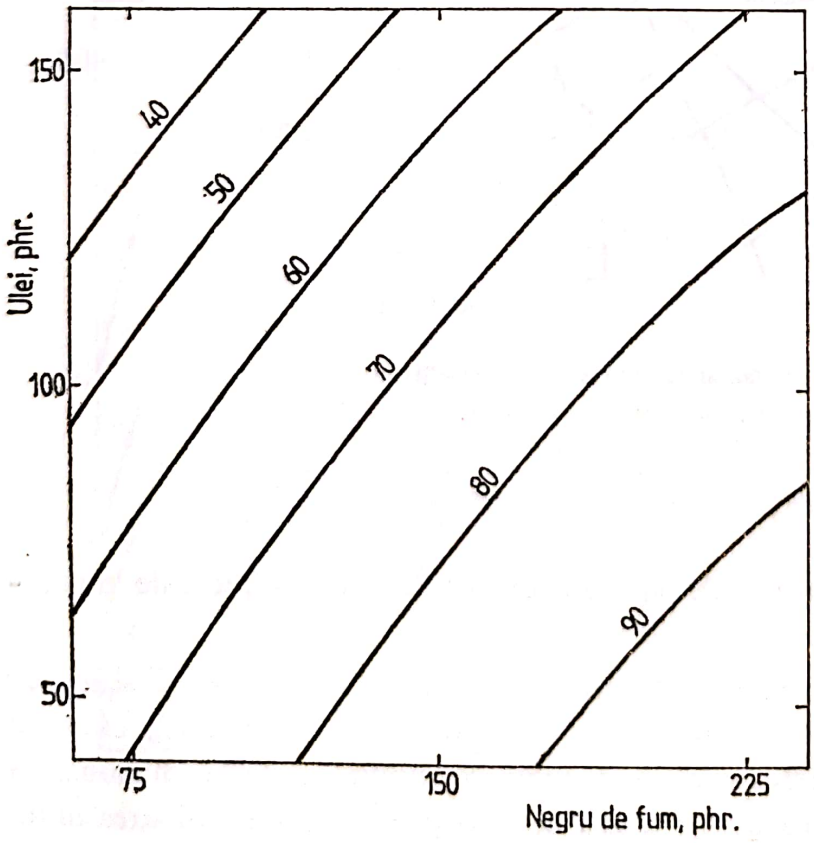


Fig. 3. — Influența cantității de negru de fum și de ulei asupra durității Shore.

Scanned with OKEN Scanner

contribui și o eventuală neuniformitate a rețelei de reticulare datorată distribuției neomogene a negrului de fum. Mărind cantitatea de ulei acest fenomen se atenuează (curba *6*), la 150 phr ulei (curba *9*) rămînînd numai o ușoară inflexiune. Aceasta s-ar putea explica prin îmbunătățirea dispersiei de negru de fum sub acțiunea uleiului, explicație care concordă cu comportarea amestecurilor pe valț (amestecare din ce în ce mai ușoară) și cu aspectul neted al foilor.

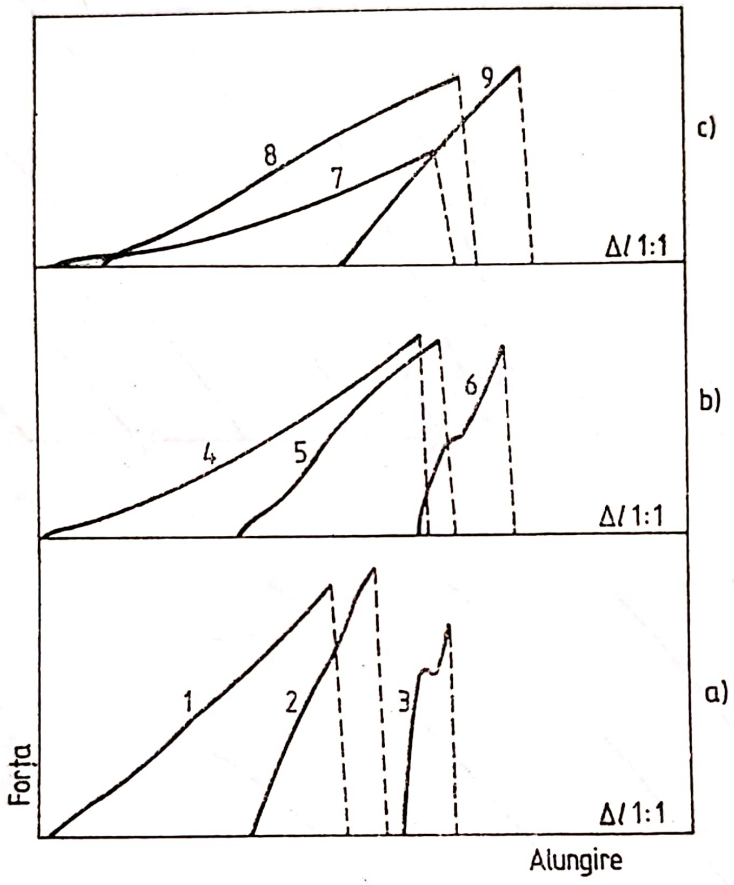


Fig. 4. — Înregistrările probelor de tracțiune.
a) Ulei: 50 phr; negru de fum: *1* — 75 phr, *2* —150 phr, *3* — 225 phr. b) ulei: 100 phr; negru de fum: *4* — 75 phr, *5* — 150 phr. *6* — 225 phr. c) ulei: 150 phr; negru de fum: *7* — 75 phr; *8* — 150 phr, *9* — 225 phr.

Variația celor trei indicatori calculați din curbele forță-alungire este prezentată în figurile 5—7.

Alungirea relativă la rupere (fig. 5) crește cu cantitatea de ulei și scade cu aceea de negru de fum, curbele de alungire constantă se dispun paralel, cum s-a observat și în cazul viscozității Mooney și durității, în lungul aceleiași diagonale a domeniului studiat. La cantități mari de negru de fum și mici de ulei valoarea alun-

Scanned with OKEN Scanner

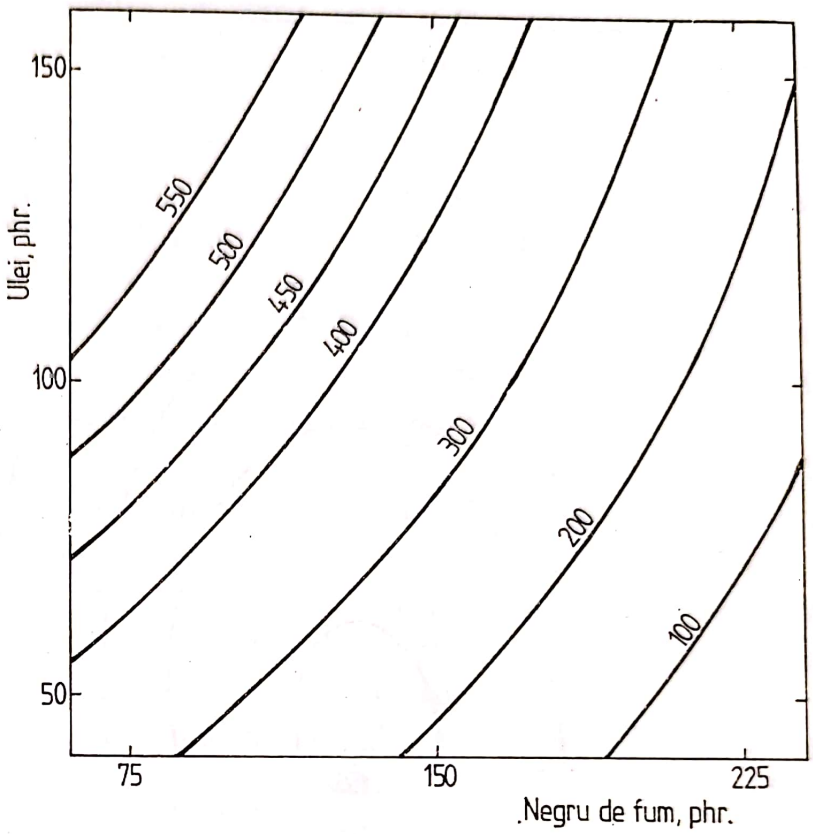


Fig. 5. — Influenţa cantităţii de negru de fum şi de ulei asupra alungirii la rupere, %.

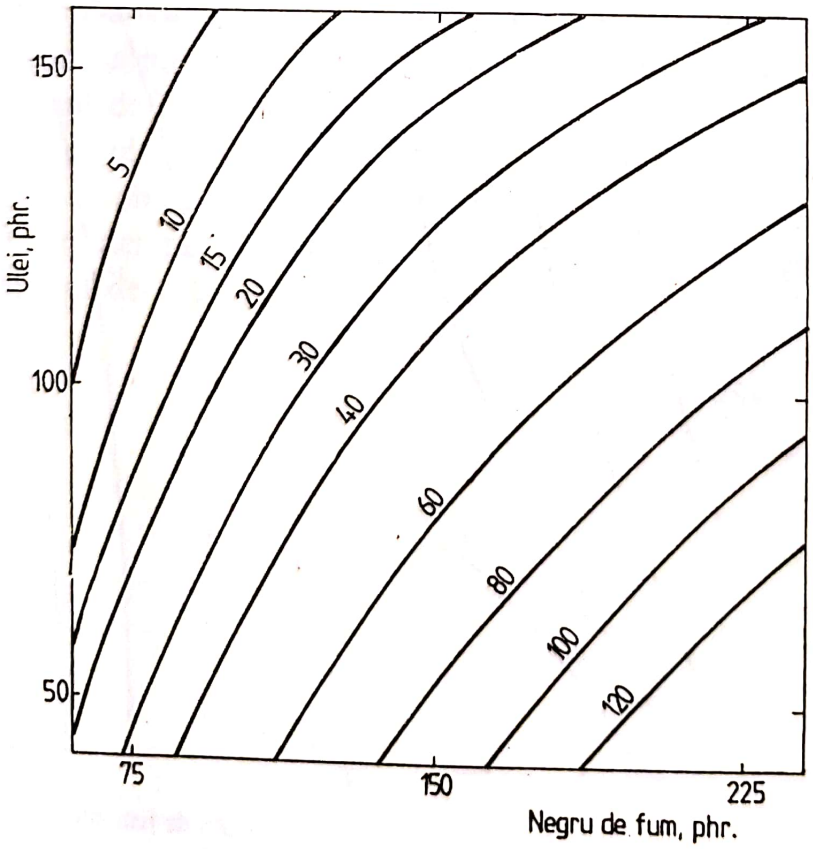


Fig. 6. — Influenţa cantităţii de negru de fum şi de ulei asupra modulului 100%, kg·cm^{-2}.

Scanned with OKEN Scanner

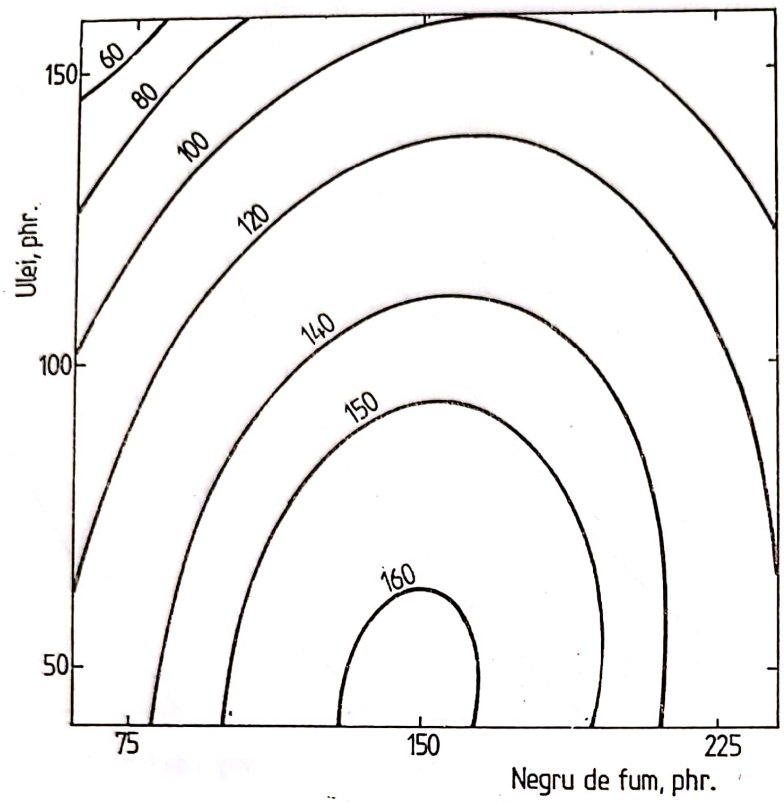


Fig. 7. —Influența cantității de negru de fum și de ulei asupra rezistenței la tracțiune, kgf·cm^{-2}.

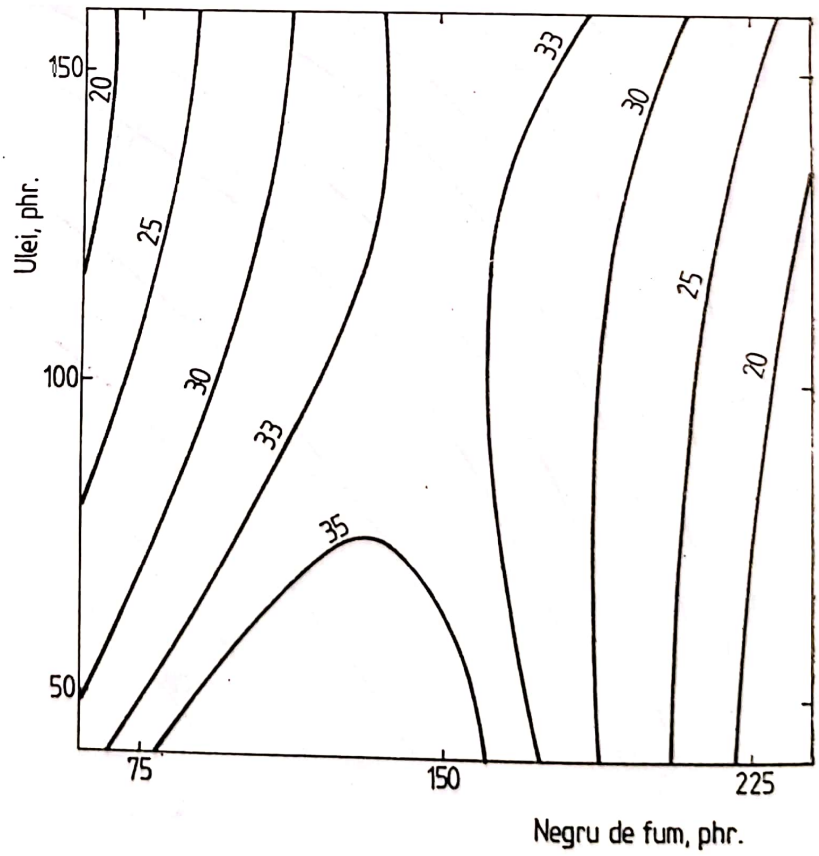


Fig. 8. — Influența cantității de negru de fum și de ulei asupra rezistenței la sfîșiere, kgf·cm^{-1}.

Scanned with OKEN Scanner

girii la rupere scade sub 300% și chiar sub 200%, astfel încît pentru o serie de probe nu s-au putut obține valori ale modulilor 300%, respectiv 200% și în consecință pentru acești indicatori nu s-au putut calcula curbele de nivel.

Modulul 100% crește cu creșterea concentrației de negru de fum și scade cu creșterea concentrației de ulei (fig. 6), dispunerea liniilor de valoare constantă fiind comparabilă cu cea observată pentru viscozitatea Mooney.

Rezistența la tracțiune, în care se întîlnesc efectele contrare ale alungirii la rupere și ale modulilor, prezintă o variație care nu se poate corela simplu cu cei doi parametri (fig. 7): curbele de nivel sînt dispuse concentric în jurul unui pisc situat aproximativ în jurul punctului reprezentînd o încărcare de 50 phr ulei și 75 phr negru de fum.

Rezistența la sfîșiere prezintă o variație în formă de șa, avînd un platou de valori mari situat aproximativ în mijlocul domeniului explorat și scăzînd atît la valori mai mari cît și mai mici de negru de fum. Platoul de valori maxime se întinde pe tot intervalul de concentrații de ulei studiat, lărgindu-se spre limitele acestuia; pe platou există și un pisc la concentrații mici de ulei (fig. 8).

În concluzie putem spune că rezultatele studiului influenței cantității de ulei și de negru de fum asupra proprietăților fizico-mecanice ale terpolimerilor etilenă-propilenă-dienă ROMTER F ilustrează marea capacitate de extindere a acestor cauciucuri.

Desigur aceste curbe de nivel ale indicatorilor fizico-mecanici sînt valabile pentru condițiile studiate; schimbînd aceste condiții se vor obține alte valori, domeniul de valori dorite pentru diversele proprietăți se va deplasa spre alte poziții în cîmpul explorat, eventual s-ar putea mări gradul de extindere al terpolimerului fără a coborî valorile indicatorilor sub limitele de utilitate. Imaginea de ansamblu a variației proprietăților cu gradul de extindere va rămîne însă aceea ilustrată prin studiul de față.

Scanned with OKEN Scanner

CORELAȚII STRUCTURĂ-PROPRIETĂȚI ÎN SPUME PUR—PIR PE BAZĂ DE POLIESTERI*)

ELENA CEAUȘESCU, ISABELA FLORESCU, CONSTANȚA SDRULA,
ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG, LUCIA FIERĂSCU,
N. LUCACIU, E. BORBELY

Spumele izocianurat (PIR) rigide suscită în ultimii ani un interes crescînd, atît teoretic cît și practic, datorită superiorității lor față de spumele poliuretanice (PUR), din punctul de vedere al inflamabilității, stabilității termice și stabilității dimensionale. Friabilitatea înaltă, adezivitatea și latitudinea de prelucrare îngustă limitează însă mult aplicabilitatea spumelor izocianurat ca atare.

În scopul îmbunătățirii friabilității și prelucrabilității, s-au produs spumele izocianurat modificate cu uretan, cunoscute sub numele de spume PUR—PIR.

Principalele studii efectuate asupra acestor sisteme au luat în considerare rolul poliolului [1], influența catalizatorului [2—4], chimismul, caracteristicile de proces și proprietățile spumelor rezultate [5—7]. Se evidențiază, în situațiile în care se urmărește în special obținerea caracteristicilor de proces, utilitatea tehnicii de determinare a dinamicii de creștere a spumei [3, 6].

Lucrarea de față are ca scop studiul influenței indicelui de izocianat (*I*NCO) asupra procesului de expandare, a stabilității termice și a friabilității spumelor PUR—PIR pe bază de poliesteri.

Deoarece utilizarea poliolilor poliesterici în sistemele PUR—PIR este mai puțin întîlnită în literatură, s-a urmărit de asemenea și efectul funcționalității poliolului.

Formulările utilizate la obținerea spumelor PUR—PIR au avut la bază receptura prezentată în tabelul 1.

*) Lucrare prezentată la al III-lea Simpozion de Poliuretani, Leipzig, 7—9 septembrie, 1981.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Receptura de spumare

Componentă	Calitate	Părți în greutate
Poliol	Laborator	100
Emulgator: Polyurax SR 235	British Petroleum	1,8
Agent de expandare: Freon 11	Hoechst	30[1)]
Catalizator: Dimetilamino-2-propanol	Merck	0,8[1)]
Curithane 51	Upjohn	2,5[1)]
Izocianat: PAPI-135	Upjohn	[2)]

[1)] Variabil, pentru a se obține o spumă cu densitatea $30 \pm 2 kg.m^{-3}$;
[2)] variabil, pentru a realiza indici de izocianat de la 100 la 1200.

Componentele poliolice utilizate s-au realizat prin amestecarea fizică a doi poliesteri sintetizați în laborator: un poliester perfect liniar pe bază de acid adipic și dietilenglicol (Poliol D) și un poliester ramificat de funcționalitate 4 pe bază de acid adipic, dietilenglicol și trimetilolpropan (Poliol T). Principalele caracteristici și notația folosită sînt redate în tabelul 2.

Tabelul 2

Polioli pe bază de poliesteri

Poliol	$\overline{M_n}$	$\overline{f}$	*IOH*, mgKOH/g	*IA*, mgKOH/g	Concentrație poliester ramificat (Poliol T), %
D	1068	2,00	105	1,00	0
25 T	914	2,77	170	1,01	25
50 T	808	3,46	240	1,01	50
75 T	675	3,73	310	1,03	75
T	600	4,06	380	1,05	100

Observații. Polioli cu umiditate maximă 0,1%.

Friabilitatea spumelor PUR—PIR obținute s-a determinat utilizînd o moară cu bile din porțelan ($L \times D = 200 \times 200$ mm, greutatea bilelor, 0,5 kg, dimensiunea epruvetelor, $4 \times 4 \times 3$ cm, la un timp de rotire de 5 min), cu relația:

$$F = \frac{G_{inițial} - G_{final}}{5G_{inițial}} \times 100, \%$$

Scanned with OKEN Scanner

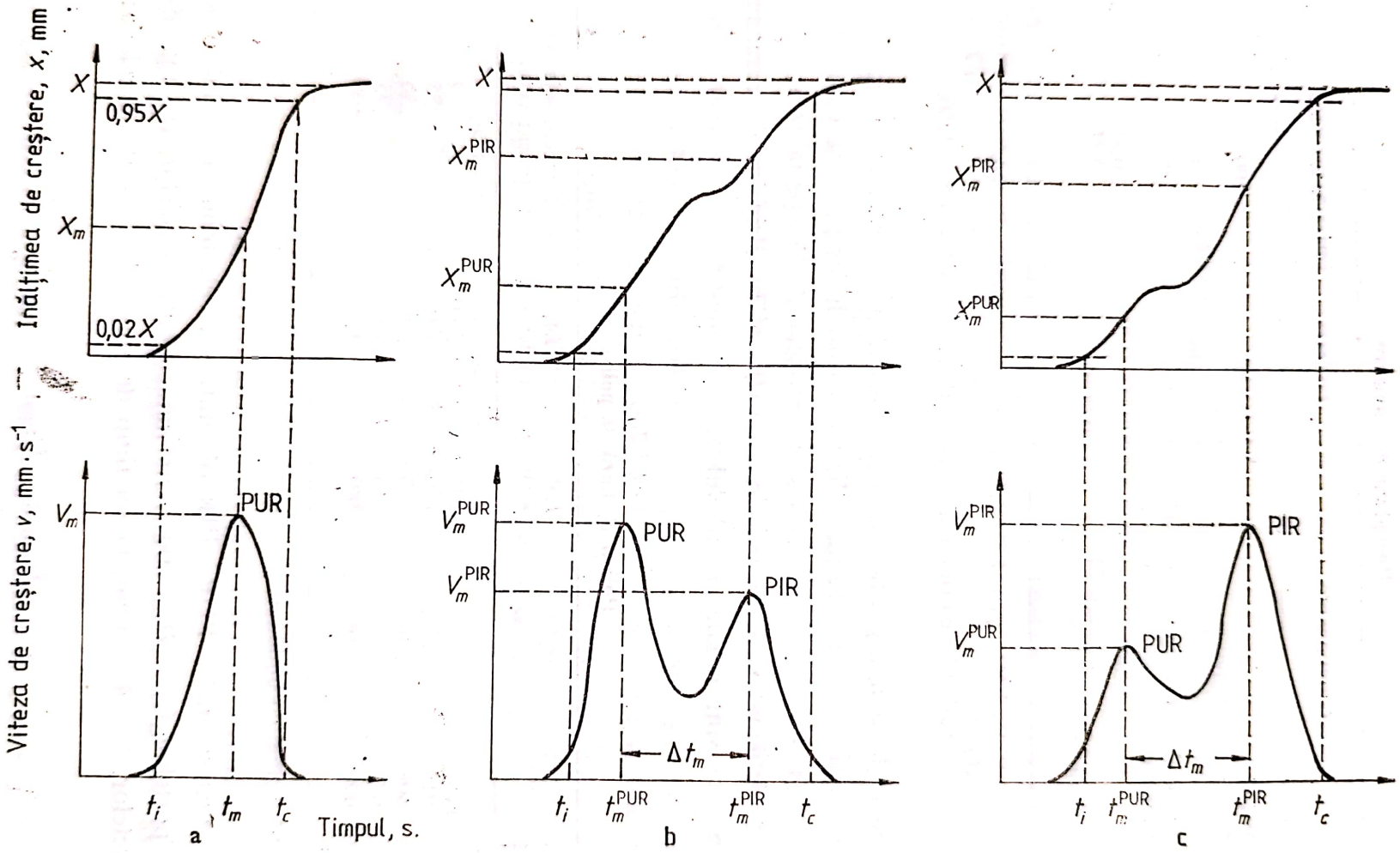


Fig. 1. — Curbe reprezentative ale dinamicii de creștere a spumelor poliuretanice și poliuretanice-poliizocianurate rigide. *a*-spume PUR cu *I*NCO = 100 ÷ 150; *b*-spume PUR—PIR cu *I*NCO = 150 ÷ 400; *c*-spume PUR — PIR cu *I*NCO = min.400.

Termostabilitatea spumelor s-a determinat prin termogravimetrie în mediu de azot, debit 8 $l \cdot h^{-1}$, viteză de încălzire 10°C $\cdot$ min^{-1}, 50 mg probă spumă mărunțită, pe un derivatograf Paulik, Erdely tip T-1500.

Pentru determinarea dinamicii de creștere a spumelor PUR—PIR s-a utilizat un aparat de concepție proprie [8]. Reproductibilitatea foarte bună a probelor s-a realizat folosind un sistem de amestecare de asemenea de concepție proprie, constînd dintr-un agitator central cu palete oblice și raclete de fund și un stator constînd din raclete și spărgătoare de val, care a permis obținerea de performanțe identice cu cele realizate pe un aparat de turnare continuă de tip Admiral V 20.

Dinamica procesului de expandare a spumelor PUR/PIR este redată grafic sub forma unor curbe tipice de felul celor prezentate în figura 1.

În cazul spumelor PUR clasice, obținute atunci cînd se lucrează cu indici de izocianat relativ mici (100 ÷ 150), curbele de creștere au o alură simplă, cu un singur punct de inflexiune (fig. 1, cazul (a)). Aceste curbe permit definirea și determinarea unor parametri ce constituie în fapt parametrii procesului de spumare [8]: înălțimea maximă de creștere (X), timpul de inițiere (t_i), timpul de creștere (t_c), viteza maximă de creștere (V_m), timpul corespunzător vitezei maxime de creștere (t_m), înălțimea de creștere la viteza maximă (X_m) etc.

Introducerea în sistem a catalizatorilor de trimerizare și mărirea corespunzătoare a concentrației de izocianat duc la apariția în sistem a ciclurilor izocianurate, deci la spume PUR—PIR, care au ca efect dezvoltarea a două picuri distincte pe curbele vitezei de creștere a spumei, obținîndu-se variațiile de creștere de tipul (*b*) și (*c*) (fig. 1). Aceste curbe cu două puncte de inflexiune, corespunzătoare procesului de formare a spumelor PUR și respectiv PIR, permit definirea unor mărimi similare cu cazul precedent, dar referitoare la cele două tipuri de spume: viteza maximă de expandare a spumei PUR (V_m^{PUR}), căreia îi corespund timpul t_m^{PUR} și înălțimea de creștere X_m^{PUR}, viteza maximă de expandare a spumei PIR (V_m^{PIR}), căreia îi corespund timpul t_m^{PIR} și înălțimea de creștere X_m^{PIR}, și celelalte.

Analiza rezultatelor experimentale obținute scoate în evidență cîteva aspecte interesante. Se constată astfel că viteza maximă de creștere a spumei poliuretanice (V_m^{PUR}) scade odată cu creșterea indicelui de izocianat în toate cazurile studiate, ajungînd în final (INCO = 1 000 ÷ 1 200) la o valoare aproximativ constantă (fig. 2). În același timp, viteza maximă de creștere a spumei izocianurate (V_m^{PIR}) crește, după cum era de așteptat, cu creșterea indicelui de izocianat, fără a se observa tendințe de limitare (fig. 3). Acest efect antagonist al indicelui de izocianat asupra celor două viteze de creștere arată că, peste anumite valori ale lui INCO, viteza de creștere a spumei izocianurat (V_m^{PIR}) egalează și apoi depășește ca valoare viteza de creștere a spumei poliuretanice corespunzătoare (V_m^{PUR}). Fenomenul iese mai bine în evidență printr-o reprezentare a raportului V_m^{PUR}/V_m^{PIR} în funcție de indicele

Scanned with OKEN Scanner

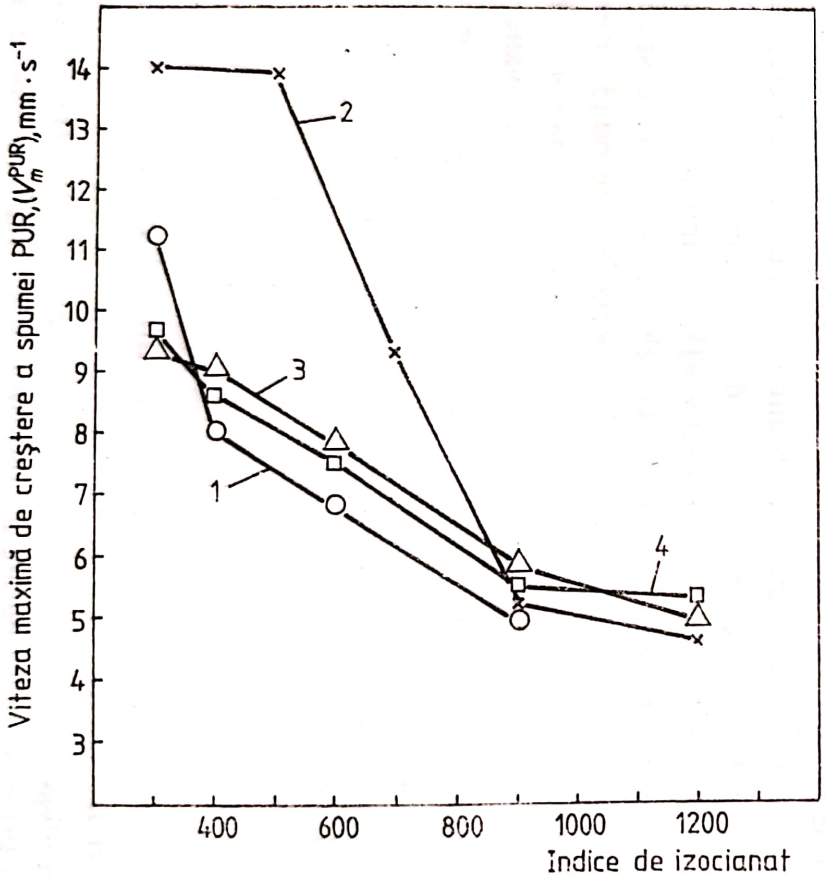


Fig. 2. — Influența naturii poliolului și a indicelui de izocianat asupra creșterii spumei poliuretanice rigide.

1—Poliol T; *2*—Poliol 75 T; *3*—Poliol 50 T; *4*—Poliol 25 T.

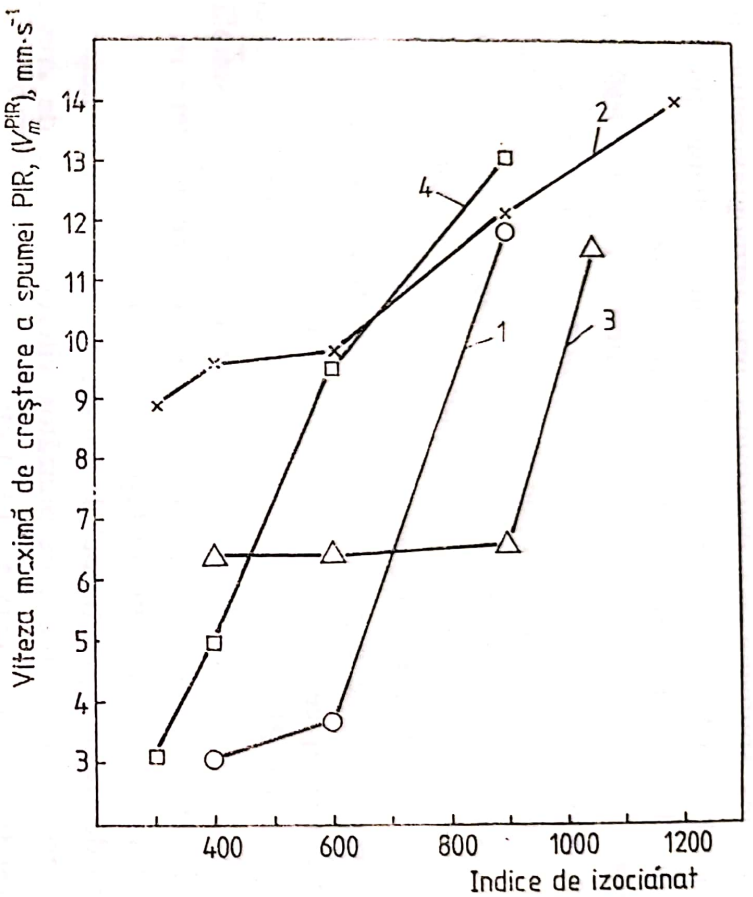


Fig. 3. — Influența naturii poliolului și a indicelui de izocianat asupra creșterii spumei izocianurate rigide.

1—Poliol T; *2*—Poliol 75 T; *3*—Poliol 50 T; *4*—Poliol 25 T.

Scanned with OKEN Scanner

de izocianat (fig. 4), de unde se vede că acesta devine subunitar numai la valori *I*NCO peste 400.

Un aspect interesant este faptul că întotdeauna punctul de gelifiere al sistemului de spumare (t_g) se situează între momentul corespunzător vitezei maxime

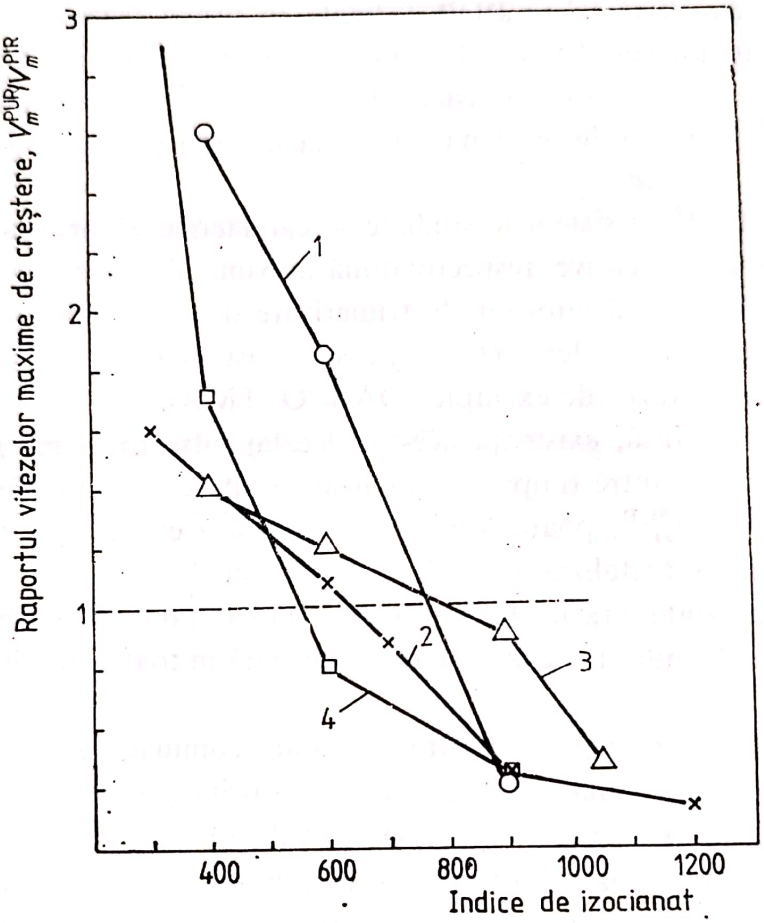


Fig. 4. — Influenţa naturii poliolului şi a indicelui de izocianat asupra reacţiei de postcreştere. Efectul de frînare. *1*-Poliol T; *2*-Poliol 75 T; *3*-Poliol 50 T; *4*-Poliol 25 T,

de creştere a spumei poliuretanice (t_m^{PUR}) şi cel corespunzător vitezei maxime de creştere a spumei poliizocianurate (t_m^{PIR}). Cu alte cuvinte, cînd viteza de expandare a spumei PIR atinge valoarea maximă, punctul de gelifiere (t_g) este deja depăşit, adică în sistem reticularea polimerului a atins un grad avansat.

Prin urmare, reacţia de trimerizare devine importantă după ce în masa reactivă s-au dezvoltat aproape complet macromoleculele de poliuretan. Cea de-a doua fază de expandare a sistemului (reacţia PIR) este deci în fapt o fază de postcreştere, de întindere a matricei poliuretanice (PUR) deja formată. Raportul V_m^{PUR}/V_m^{PIR} reprezentat în figura 4 poate fi considerat deci şi ca o măsură canti-

tativă a postîntinderii. Creșterea indicelui de izocianat duce la o scădere asimptotică către zero a acestui raport, adică reacția PIR este nelimitată.

O consecință importantă a preformării matricei PUR o constituie efectul naturii poliolului. Se constată că în general, la același indice de izocianat, raportul vitezelor V_m^{PUR}/V_m^{PIR} este cu atît mai mic cu cît poliolul este mai puțin ramificat (fig. 4). Cu alte cuvinte, cu cît matricea PUR formată în prima fază este mai reticulată, adică provine dintr-un poliol mai ramificat sau cu indice de hidroxil mai mare, cu atît acțiunea sa de frînare asupra formării PIR este mai mare. Fenomenul se atenuează cu creșterea indicelui de izocianat, datorită scăderii ponderii poliolului și deci PUR în sistem.

S-a văzut (fig. 1) că sistemele studiate se caracterizează prin existența a două etape de expandare consecutive, respectiv două maxime ale vitezei de creștere. Acest fenomen, caracteristic catalizatorilor de trimerizare din prima generație, constituie un neajuns din punct de vedere tehnologic și a fost înlăturat prin folosirea unor tipuri noi de catalizatori (de exemplu DABCO TMR).

În cazul nostru însă, existența acestui decalaj între formarea spumei PIR și spumei PUR, respectiv între timpii corespunzători vitezei maxime de creștere PUR și PIR, $\Delta t_m = t_m^{PIR} - t_m^{PUR}$, poate constitui o măsură a eficacității diferiților componenți ai sistemului (catalizator, diol, izocianat etc.).

Dacă se reprezintă grafic $\Delta t_m/t_c$ (normalizarea față de curba de creștere unimodală) funcție de indicele de izocianat, se constată în toate cazurile o dependență liniară (fig. 5).

Aceste drepte converg practic către o valoare comună, în domeniul valorilor mari ale indicelui de izocianat, fapt explicabil datorită ponderii din ce în ce mai mici a poliolului în aceste recepturi extreme. La valori mici ale indicelui de izocianat se constată însă diferențe mari datorate naturii poliolului și anume raportul $\Delta t_m/t_c$ scade cu atît mai mult cu cît poliolul folosit este mai ramificat. Acest efect, aparent în contradicție cu efectul de împiedicare sterică al rețelei PUR ramificate (v. fig. 4), se datorește probabil faptului că matricea de PUR formată în prima fază are și un efect de solvent inert asupra reacției PIR ulterioare. Cu cît masa moleculară echivalentă a poliolului folosit va fi mai mare (deci $\overline{M}_n$ mai mare și *I*OH mai mic — poliol liniar), cu atît proporția gravimetrică a matricei de PUR în sistem va fi mai mare, deci efectul de întîrziere mai pronunțat.

Un dezavantaj major al utilizării în practică a spumelor PIR propriu-zise îl constituie marea lor friabilitate. Acest neajuns este parțial remediat în cazul spumelor mixte PUR—PIR, a căror friabilitate va fi proporțională cu conținutul de izocianat.

Se constată deci în general o creștere a friabilității cu creșterea indicelui de izocianat (fig. 6). Mai mult, la indici de izocianat mari, deci în domeniul PIR, folo-

Scanned with OKEN Scanner

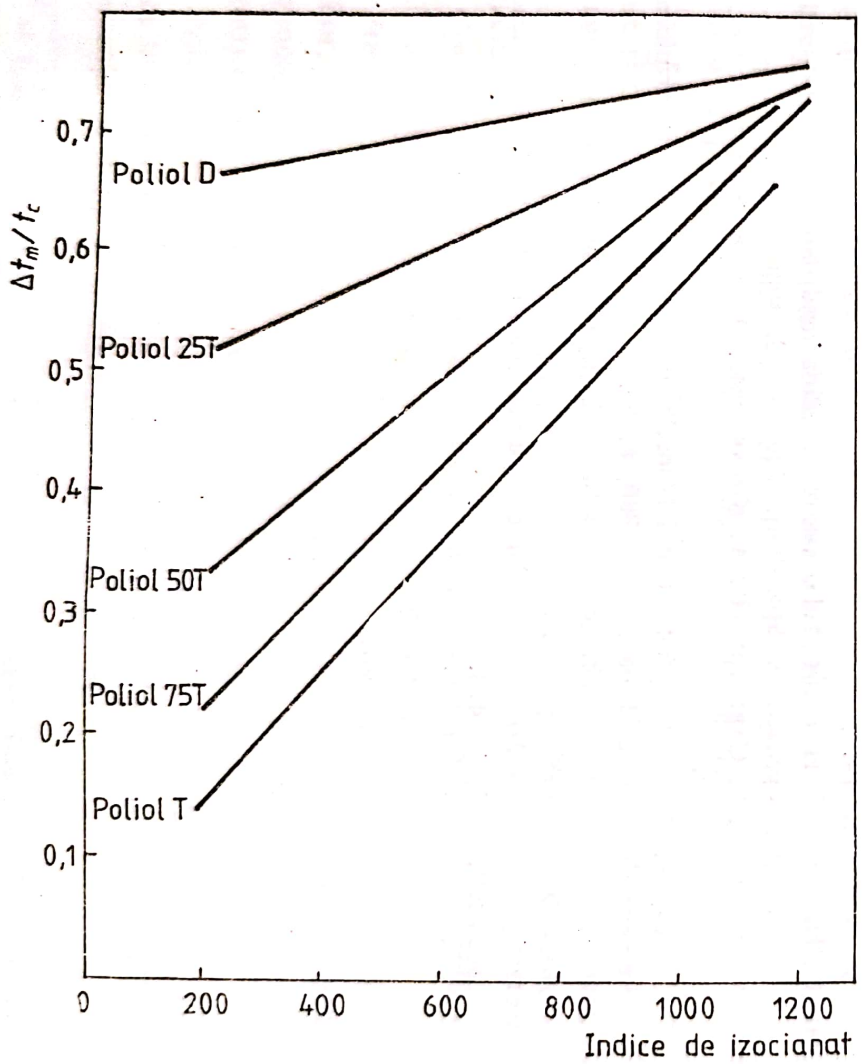


Fig. 5. — Influența naturii poliolului și a indicelui de izocianat asupra reacției de postcreștere. Efectul de întîrziere,

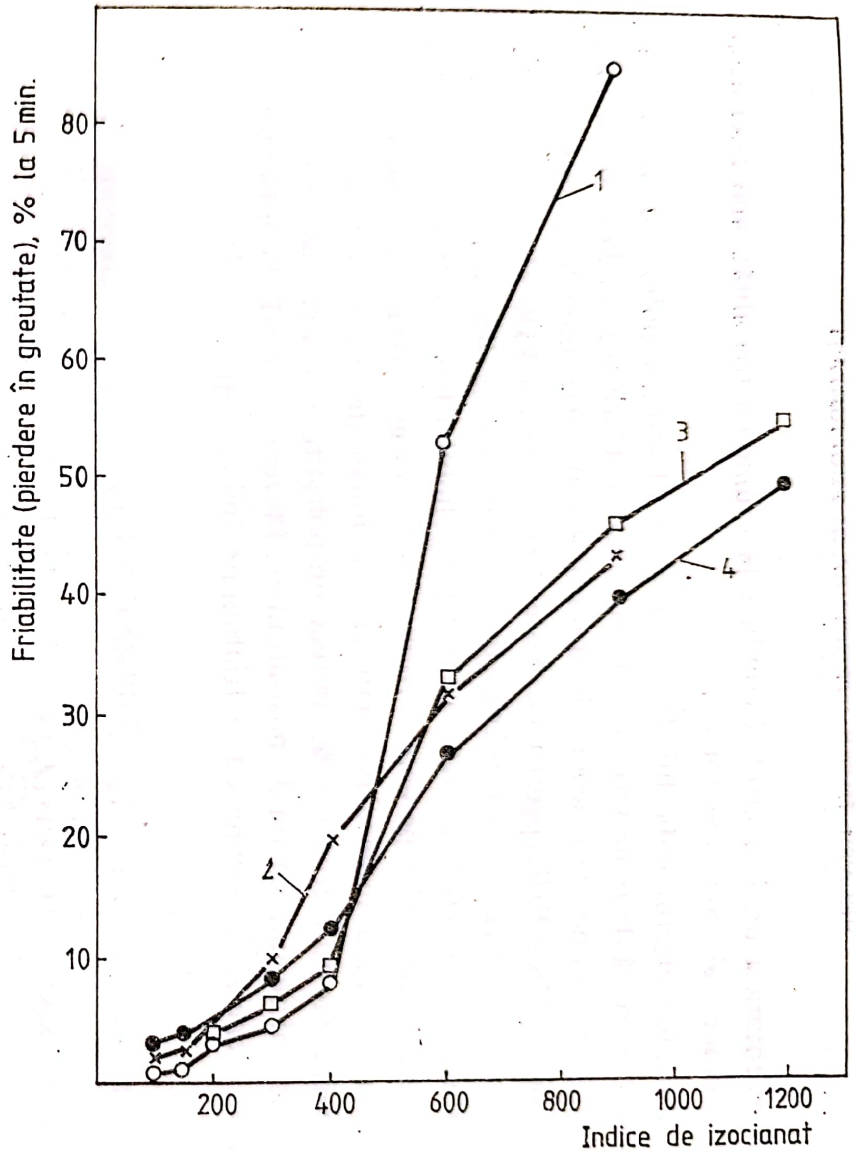


Fig. 6. — Influența naturii poliolului și a indicelui de izocianat asupra friabilității spumelor de densitate 30 ± 2 kg·m^{-3}.
1-Poliol T; *2*-Poliol 75 T; *3*-Poliol 25 T; *4*-Poliol D.

Scanned with OKEN Scanner

sirea în rețeptură a unui macrodiol conduce la spume cu friabilități mai mici decît în cazul similar al unui macrotriol.

S-a studiat efectul indicelui de izocianat și al naturii poliolului în spumele PUR—PIR pe bază de poliesteri, cu sistemul catalitic Curithane 51/Dimetilamino-2-propanol. Pentru indici de izocianat în domeniul 150 ÷ 400 spumele obținute au un caracter mixt PUR—PIR, pentru ca peste 400 caracterul PIR să se accentueze. Acest comportament poate fi urmărit cantitativ din curbele dinamicii de expandare și din curbele de friabilitate. Natura poliester-poliolului folosit intervine în proces prin structura rețelei PUR pe care o formează și prin greutatea sa echivalentă. Un poliol liniar, cu masă moleculară mare și funcționalitate redusă, întîrzie procesul de trimerizare dar nu îl frînează, în timp ce un poliol ramificat reduce formarea izocianuratului, micșorînd reacția de postîntindere. Prezența macrodiolului în rețeptură conduce în general la spume cu o friabilitate îmbunătățită.

BIBLIOGRAFIE

1. M. J. Skowronski, A. De Leon, *J. Cell. Plast.*, **15**, *3*, 152 (1979).
2. B. D. Beitchman, *IEC Prod. Res. Dev.*, **5**, *1*, 35 (1966).
3. I. S. Bechara, R. L. Mascioli, „7. Internationalen Fachtagung für Schaumkunststoffe", Düsseldorf, Mai 1977.
4. Y. Imai, G. Hattori, F. Hayashi, T.Teramoto, „Cellular and Noncellular Polyurethanes", International Conference, Strassburg, June 9—13, 1980, p. 92.
5. H. E. Reymase Jr., P. S. Carleton, R. A. Kolakowski, A. A. R. Sayigh, *J. Cell. Plast.*, **5**, *6*, 328 (1975).
6. G. F. Baumann, W. Dietrich, „Cellular and Noncellular Polyurethanes", International Conference, Strassburg, June 9—13, 1980, p. 67.
7. H. Ulrich, „Cellular and Noncellular Polyurethanes", International Conference, Strassburg, June 9—13, 1980, p. 81.
8. E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, București, 1981, p. 478.

Scanned with OKEN Scanner

POLIESTERI PLASTIFIANȚI PENTRU POLICLORURA DE VINIL *)

ELENA CEAUȘESCU, CONSTANȚA SDRULA, M. PÎRLOG,
ANA-MARIA HINTZ, LUCIA FIERĂSCU,
M. FARCAȘ, CAROLINA COȘERIU

Studiile sistematice privind influența structurii plastifiantului asupra proprietăților polimerului plastifiat sînt destul de sărace, cel puțin din două motive: pe de o parte natura complexă a interacțiunilor dintre moleculele de plastifiant și macromoleculele de polimer, iar pe de altă parte corelațiile dificile între structură și proprietăți în cazul polimerilor înșiși.

Progresele cele mai notabile în acest domeniu au fost obținute prin studii semiempirice, stabilind influențe reciproce între elementele structurale ale plastifiantului și proprietățile polimerului plastifiat. S-au determinat, pentru plastifianții din clasa esterilor simpli, corelații între structură și proprietățile mecanice, chimice, electrice și de prelucrare ale policlorurii de vinil plastifiate. Principala caracteristică structurală a acestei clase de plastifianți s-a dovedit a fi polaritatea moleculară, deși interacțiunea esterilor cu macromoleculele de policlorură de vinil nu este încă efectiv elucidată.

Comportarea în cazuri similare a plastifianților polimeri, în speță poliesteri, este de așteptat a fi mai complicată și a fost mai puțin studiată.

Prezenta lucrare și-a propus cercetarea comparativă a poliadipaților și poliftalaților, clase de poliesteri utilizați cu precădere în plastifierea policlorurii de vinil, din punctul de vedere al unor domenii specifice de utilizare: cabluri și materiale electroizolante, ambalaje pentru produse nealimentare, garnituri.

Poliesterii plastifianți folosiți în acest studiu au fost obținuți prin esterificarea directă în topitură a acidului adipic și/sau anhidridei ftalice, cu 1,2-propilenglicol, în prezență de 2-etilhexanol ca întrerupător de lanț.

*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 28–29 ianuarie 1983.

Scanned with OKEN Scanner

Condițiile de reacție folosite constituie obiectul unui proces tehnologic elaborat, iar metodele de analiză fizico-chimică utilizate la controlul procesului sînt în mare parte standardizate.

În tabelul 1 sînt prezentate principalele caracteristici ale poliesterilor obținuți.

Tabelul 1

Poliesteri plastifianți pe bază de acid adipic, anhidridă ftalică, 1,2-propilenglicol și 2-etilhexanol. Caracteristici fizico-chimice

Șarja	Compoziție		Caracteristici fizico-chimice					
	AA, % mol	AF, % mol	*IA*, mgKOH/g	*I*OH, mgKOH/g	η^{25}, cP	$\overline{M}_n$	*P.C.*, °C	*I.V.*
P 38	0	40,6	6,1	9,5	25 900	606	20	17
P 39	7,1	33,4	5,0	7,8	8 560	670	13	44
P 37	14,2	26,3	2,2	28,6	1 640	566	−10	62
P 40	20,3	20,3	2,2	24,0	896	604	−20	88
P 41	26,3	14,2	2,1	23,7	440	715	−25	90
P 42	40,6	0	1,7	19,4	132	558	−25	120

AA — acid adipic; AF — anhidridă ftalică.
IA — indice de aciditate; *I*OH — indice de hidroxil; $\overline{M}_n$ — masă moleculară medie numerică; *P.C.* — punct de congelare; *I.V.* — indice de viscozitate.

În recepturi s-au utilizat aceleași cantități de glicol și alcool monofuncțional, astfel încît deosebirile de compoziție chimică să fie datorate numai raportului acid adipic: anhidridă ftalică. De asemenea, reacțiile au fost conduse la grade de avansare apropiate (indice de aciditate și indice de hidroxil cu valori asemănătoare), pentru a se obține produși cu mase moleculare similare. În aceste condiții, se poate admite că deosebirile structurale din cadrul acestei serii de poliesteri se datoresc exclusiv naturii componentei acide folosite.

Introducerea în lanțul poliesteric a inelelor aromatice rigide conduce, după cum e de așteptat, la o creștere a rigidității moleculare și la o mărire a viscozității în topitură cu introducerea anhidridei ftalice. Această rigiditate, care împiedică încolăcirile lanțurilor, însoțită de creșterea generală a polarității macromoleculei prin polarizabilitatea aromatică, conduce la mărirea forțelor de interacțiune intermoleculare, deci a tendinței de cristalizare. Se constată astfel că mărirea cantității de acid adipic are ca efect îmbunătățirea rezistenței la temperaturi scăzute, prin scăderea temperaturii de congelare și creșterea indicelui de viscozitate.

Acest comportament previzibil în seria poliesterilor a fost testat în continuare în compoundurile cu policlorura de vinil. Receptura utilizată conține 100 părți PVC—KW 70, 50 părți plastifiant și 7 părți ftalat bibazic de plumb.

Scanned with OKEN Scanner

S-au studiat proprietățile mecanice și cele electrice și s-a urmărit dependența dintre conținutul de anhidridă ftalică din poliesterul plastifiant și caracteristicile policlorurii de vinil.

Tabelul 2

Evaluarea seriei de plastifianți poliadipat-ftalați în compounduri cu PVC

Caracteristică \ Șarjă	P 38	P 39	P 37	P 40	P 41	P 42
Conținut în anhidridă ftalică, % mol.	40,6	33,4	26,3	20,3	14,2	0
Temperatură critică de solvire (KLT), °C	136	131	130	130	133	136
Temperatură relativă de gelifiere, °C	94	92	90	94	93	110
Duritate Shore, °Sh, la 3 s.	94	89	80,5	78	74	68,5
la 10 s	93	85	76,5	74	70,5	65,5
Alungire la rupere, %	200	200	206	201	205	266
Forță de rupere, $kgf \cdot cm^{-2}$	251,7	208,3	175,5	158,7	150,1	139,3
Modul de elasticitate la alungire 100%, $kgf \cdot cm^{-2}$	176,8	139,8	127,7	98,1	86,7	71,1
Absorbție de apă, 7 zile la 50°C, %	1,13	1,16	1,63	1,56	1,40	1,56
Extracție în apă, 7 zile la 50°C, %	0,098	0,095	0,24	0,24	0,29	0,24
Rezistență la soluție de detergent 1%, %	0,46	0,77	1,86	1,40	1,81	2,46
Rezistență la ulei mineral, 7 zile la 50°C, %	0,52	1,10	2,37	3,0	4,22	9,33
Rezistență la benzină, 7 zile la 25°C, %	2,8	2,44	−0,58	−0,41	−1,88	−0,47
Temperatură de fragilitate (Clash Berg), °C	7	− 3	−12	−24	−22	−33
Rezistivitate de volum, placă, $cm \cdot 10^{-11}$	2770	537	43	26	17	3
Rezistivitate de volum, plastifiant, $cm.10^{-10}$	10,8	18,5	1,63	2,51	1,93	1,97
Constantă dielectrică, ε	2,85	3,15	4,37	4,35	5,02	6,53
Tangenta unghiului de pierderi dielectrice, tg δ	0,06	0,09	0,14	0,17	0,19	0,18

Din tabelul 2 se observă în primul rînd că toți poliesterii folosiți se încadrează în clasa plastifianților primari avînd o compatibilitate bună. Această compatibilitate nu apare însă diferențiată clar în cadrul seriei, atît temperatura critică de solvire (KLT) cît și temperatura relativă de gelifiere (pe plastograful Brabender) avînd valori practic similare, în limita erorilor experimentale.

În ceea ce privește eficacitatea acestor plastifianți prin prisma proprietăților mecanice, se confirmă, ca și în cazul esterilor simpli, superioritatea poliadipaților:

Scanned with OKEN Scanner

duritatea, forța de rupere și modulul de elasticitate la alungire cresc proporțional cu cantitatea de anhidridă ftalică din poliester.

O caracteristică importantă, care asigură în general superioritatea plastifianților polimeri față de cei mic moleculari, o constituie permanența, estimată prin volatilitate, capacitate de migrare și extractibilitate. Testele de rezistență la diferiți solvenți arată, în general, o comportare mai bună cu cît crește mai mult conținutul de anhidridă ftalică cu excepția benzinei, în care poliesterii cu un conținut mare de acid adipic manifestă chiar tendință de gonflare. Acest efect al solvenților nepolari este în oarecare măsură firesc, dacă se ține seama de caracterul mai polar al ftalaților față de adipați.

În sfîrșit, rezistența la temperaturi scăzute, exprimată prin temperatura de fragilitate pentru un modul dat (T: 9495 $kgf \cdot cm^{-2}$ metoda Clash Berg), crește cu creșterea conținutului de acid adipic în plastifiant; faptul este explicabil atît prin flexibilitatea moleculară mai mare a adipaților, cît și prin polaritatea mai mare a ftalaților (ilustrate și din valorile indicelui de viscozitate).

În ce privește proprietățile electrice, policlorura de vinil plastifiată cu poliftalați are proprietăți dielectrice superioare, cu rezistivități de volum mari și constantă dielectrică și unghi de pierderi mici. Acestea variază în seria poliadipați-poliftalați în mod analog cu adipații-ftalații simpli, adică rezistivitatea de volum crește iar constanta dielectrică și tangenta unghiului de pierderi dielectrice scad cu creșterea conținutului în anhidridă ftalică.

Se poate deci afirma că proprietățile mecanice, permanența, rezistența la temperaturi scăzute și proprietățile electrice ale policlorurii de vinil plastifiate cu poliesteri pe bază de acid adipic și anhidridă ftalică variază în mod normal cu polaritatea și flexibilitatea moleculară ale plastifiantului folosit, și anume în același mod ca în cazul adipaților și ftalaților simpli.

PVC-ul dur, neplastifiat, este un material cu caracteristici mecanice excelente, rezistență bună la solvenți, proprietăți electrice foarte bune, dar cu posibilități de prelucrare reduse și comportare deficitară la temperaturi scăzute. Introducerea unui plastifiant, pentru ameliorarea prelucrabilității și a rezistenței la temperaturi scăzute, va afecta în mod corespunzător și celelalte valori ale setului de proprietăți.

Rezultatele obținute pentru seria poliadipat-ftalați, considerînd creșterea polarității poliesterului cu conținutul de anhidridă ftalică atestă modificarea caracteristicilor policlorurii de vinil cu atît mai mult cu cît molecula acestor poliesteri este mai puțin polară. Poliesterii cu conținut mare de anhidridă ftalică conduc la un PVC cu rezistență la solvenți și cu proprietăți dielectrice bune, în timp ce acidul adipic conferă în special rezistență sporită la temperaturi scăzute.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a combina în mod avantajos aceste efecte, în scopul unor utilizări anumite, în cazul plastifianţilor mic moleculari se practică folosirea amestecurilor de plastifianţi primari şi secundari. În aceste amestecuri, componentele prezentînd însă compatibilităţi şi permanenţe diferite, în timp se produce o modificare a proprietăţilor policlorurii de vinil datorită schimbării compoziţiei plastifiantului. Sugerăm deci utilizarea în acelaşi scop a copoliesterilor care, după cum a reieşit din studiul de faţă, prezintă efecte similare, cu avantajul unei permanenţe superioare şi deci a menţinerii timp îndelungat a proprietăţilor în condiţii de serviciu (complex de aspecte şi solicitări).

Scanned with OKEN Scanner

SEMNIFICAȚIA INDICELUI DE POLIDISPERSIE ȘI A DISTRIBUȚIEI MASEI MOLECULARE ÎN CARACTERIZAREA UNOR ELASTOMERI*)

ELENA CEAUȘESCU, VIORICA APOSTOL,
R. MUNTEANU, PAULA LEBĂDĂ

Metodele uzuale pentru determinarea distribuției masei moleculare a polimerilor implică operații de calibrare și au la bază etaloane caracterizate prin metode absolute. Astfel, metoda vitezei de sedimentare presupune cunoașterea relației lui Debye-Bueche între constanta de sedimentare și masa moleculară.

Lucrarea prezintă date comparative asupra indicelui de polidispersie, $i = \overline{M}_w/\overline{M}_n$, a unor elastomeri de tip *cis*-1,4-poliizoprenic și *cis*-1,4-polibutadienic folosind determinarea directă a masei moleculare medii gravimetrice, $\overline{M}_w$, și medii numerice, $\overline{M}_n$, prin difuzia luminii respectiv osmometria cu membrană pe de o parte și calcularea acestor mărimi din curbele de distribuție a masei moleculare obținute din datele de viteză de sedimentare, pe de altă parte.

Rezultatele oferă experimentatorului posibilitatea de a alege cea mai adecvată metodă de caracterizare în contextul tehnologic dat.

Masa moleculară medie gravimetrică, $\overline{M}_w$, a probelor de *cis*-1,4-poliizopren și *cis*-1,4-polibutadienă s-a determinat prin metoda difuziei luminii cu un fotogoniodifuziometru SOFICA 42 000. S-a lucrat în lumină nepolarizată, cu lungimea de undă, λ, de 5460.10^{-8}cm, la unghiuri preselectate, θ, cuprinse între 35 și 150°, folosind soluții în ciclohexan, la 25°C.

Purificarea soluțiilor de *cis*-1,4-poliizopren, datorită prezenței microgelului în soluție, s-a efectuat prin ultracentrifugare, timp de 3 ore la 25 000 rpm (50 000g) într-o ultracentrifugă preparativă Beckman-Spinco L_{50}, condițiile fiind stabilite într-o lucrare anterioară [1].

*) Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7 — 10 septembrie 1981.

Pentru *cis*-1,4-polibutadienă a fost necesar doar o oră de ultracentrifugare la 25 000 rpm probabil datorită prezenţei microgelului într-o formă care se poate îndepărta în condiţiile date.

Incrementul indicelui de refracţie, dn/dc, s-a determinat cu un interferometru Karl Zeiss, utilizînd lumină cu lungimea de undă $\lambda = 5460.10^{-8}$cm şi s-a obţinut pentru *cis*-1,4-poliizopren valoarea $dn/dc = 0{,}12939$, apropiată de cele din literatură [2] iar pentru *cis*-1,4-polibutadienă $dn/dc = 0{,}117$, de asemenea apropiată de valorile din literatură [3].

Masa moleculară medie gravimetrică s-a calculat folosind metoda Zimm [4].

Pentru determinarea masei moleculare medii numerice, $\overline{M}_n$, a probelor studiate s-a folosit metoda osmometriei cu membrană.

Determinările experimentale s-au efectuat cu un osmometru automat Hallikainen, prevăzut cu un sistem de echilibrare rapidă bazat pe un servomecanism. Membranele utilizate au fost din celuloză regenerată (Sartorius), cu un diametru mediu al porilor între 5 şi 20 mμ.

S-a lucrat cu patru soluţii, de concentraţii diferite, în toluen, la 25°C, reprezentîndu-se grafic raportul π/c în funcţie de concentraţie şi luînd în calcul extrapolarea valorii acestui raport pentru concentraţie nulă, $(\pi/c)_{c=0}$.

$\overline{M}_n$ s-a determinat cu ajutorul formulei:

$$\left(\frac{\pi}{c}\right)_{c=0} = \frac{R \cdot T}{\overline{M}_n}, \qquad (1)$$

unde π reprezintă presiunea osmotică măsurată (în cm solvent) pentru soluţia de concentraţie c(g/100 ml), R este constanta universală a gazelor, iar T temperatura absolută a sistemului (K).

Pentru determinarea distribuţiei masei moleculare s-a lucrat cu ultracentrifuga MOM 3170, utilizînd o celulă standard cu dublu sector, într-un sector introducînd soluţia iar în celălalt solventul, pentru a elimina efectul acestuia din urmă, la o viteză de lucru de 45 000 rpm.

Înregistrările fotografice s-au efectuat cu ajutorul opticii Philpot-Svensson. Diagramele de sedimentare înregistrate pe film au fost proiectate cu ajutorul unui dispozitiv optic şi desenate pe hîrtie milimetrică, cu un factor de mărire de aproximativ 20 ori.

Prelucrarea datelor de sedimentare pentru obţinerea distribuţiei masei moleculare s-a efectuat conform metodei descrise în lucrări anterioare [5, 6, 7].

Pentru *cis*-1,4-poliizopren s-a lucrat cu soluţii în n-octan, la 20°C, relaţia de transformare fiind [8]:

$$s_{0,2\%} = 0{,}372 \cdot M^{0,209}. \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Pentru *cis*-1,4-polibutadienă s-au folosit soluții în amestec hexan-heptan 1:1, la 20°C, iar relația de transformare a fost [9]:

$$s_{0,3\%} = 8,22 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,375}. \quad (3)$$

Indicele de polidispersie $i = \overline{M}_w/\overline{M}_n$ este o mărime care dă informații la nivelul cel mai general asupra caracterului unei distribuții.

S-a determinat indicele de polidispersie din măsurători de difuzie a luminii și osmometrie, fiind apoi comparat cu indicele de polidispersie calculat din curbele de distribuție a masei moleculare, obținută prin metoda vitezei de sedimentare. În tabelul 1 sînt prezentate valori ale maselor moleculare medii și ale indicelui de polidispersie determinate, respectiv calculate din curbe.

Tabelul 1

Valori ale maselor moleculare medii și ale indicelui de polidispersie, determinate și calculate

Polimer		$\overline{M}_w \cdot 10^{-5}$		$\overline{M}_n \cdot 10^{-5}$		$i = \overline{M}_w/\overline{M}_n$	
		calculat	determinat	calculat	determinat	calculat	determinat
cis-1,4-POLIIZOPREN	1	11,97	12,35	3,23	2,90	3,70	4,25
	2	8,75	8,30	6,90	—	1,27	—
	3	8,50	9,80	3,09	3,01	2,75	3,25
	4	9,24	10,35	3,70	3,20	2,50	3,23
	5	12,11	14,65	2,88	3,15	4,20	4,65
cis-1,4-POLIBUTADIENĂ	1	3,70	3,56	1,29	1,27	2,87	2,80
	2	1,93	1,47	1,23	1,09	1,59	1,35
	3	3,20	3,72	0,91	0,98	3,52	3,79
	4	2,43	2,20	1,05	1,02	2,31	2,16
	5	1,81	2,06	0,50	0,54	3,62	3,81

După cum se observă, valorile indicelui de polidispersie calculat, i_{calc}, și indicelui de polidispersie determinat, i_{det}, sînt apropiate pentru probele de *cis*-1,4-polibutadienă, diferențe semnificative apărînd numai în cazul *cis*-1,4-poliizoprenului, aceasta datorită probabil faptului că microgelul nu a putut fi îndepărtat complet prin ultracentrifugare.

În figura 1 este prezentată evoluția în timp a sedimentogramelor pentru o probă de *cis*-1,4-polibutadienă, PB 1.

În figura 2 este prezentată diagrama Zimm pentru o probă de *cis*-1,4-poliizopren, PI 1. După cum se vede din figură, diagrama Zimm nu urmează linii drepte ci curbate datorită faptului că microgelul nu a putut fi separat în întregime, chiar după 3 ore de ultracentrifugare în condițiile descrise mai sus, fapt cunoscut și din

Scanned with OKEN Scanner

datele de literatură [10]. Din această cauză apar diferențe între masele moleculare medii gravimetrice determinate și cele calculate din curbele de distribuție, după cum se vede din tabelul 1.

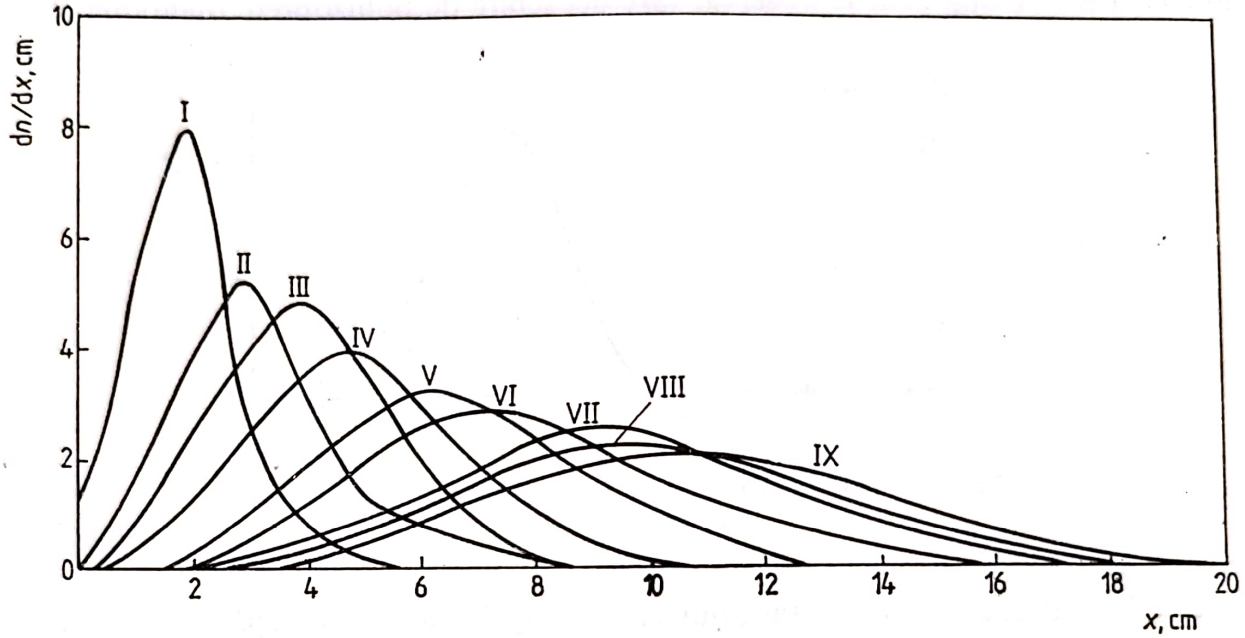


Fig. 1. — Evoluția în timp a sedimentogramelor (PB 1): I, $t_1 = 362$ s; II, $t_2 = 722$ s; III, $t_3 = 1259$ s; IV, $t_4 = 1619$ s; V, $t_5 = 1979$ s; VI, $t_6 = 2339$ s; VII, $t_7 = 2699$ s; VIII, $t_8 = 3219$ s; IX, $t_9 = 3859$ s.

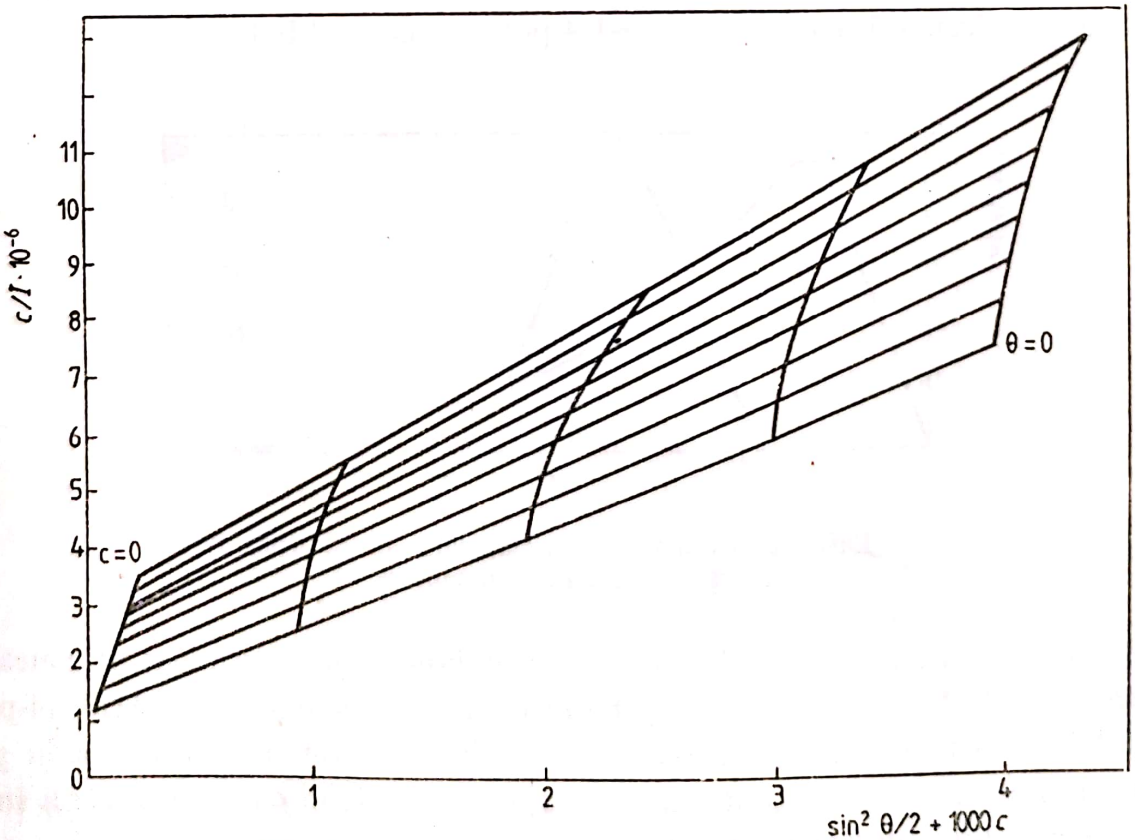


Fig. 2. — Diagrama Zimm pentru proba PI 1.

În figurile 3 și 4 sînt date distribuțiile după coeficientul de sedimentare respectiv masa moleculară a probei de *cis*-1,4-poliizopren, PI 1.

În figura 5 este prezentată diagrama Zimm pentru proba de *cis*-1,4-polibutadienă, PB 1. După cum se observă, spre deosebire de poliizopren, diagrama Zimm

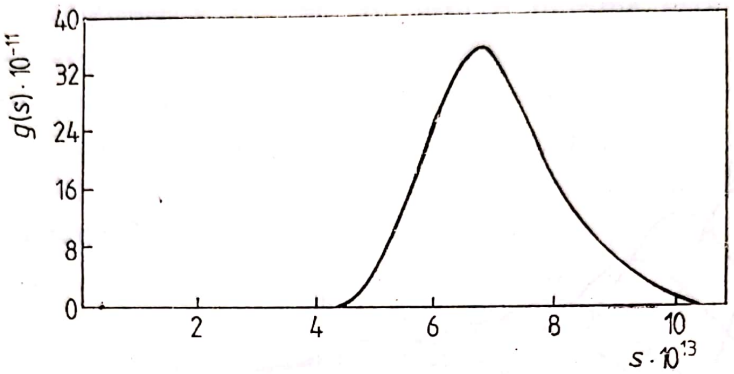


Fig. 3. — Distribuția după coeficientul de sedimentare a probei PI 1.

urmează linii drepte, datorită faptului că microgelul a fost îndepărtat prin ultra centrifugare. De asemenea nu apar diferențe semnificative între masele moleculare determinate și cele calculate din curba de distribuție.

În figurile 6 și 7 sînt date distribuțiile după coeficientul de sedimentare respectiv masa moleculară a probei de *cis*-1,4-polibutadienă, PB 1.

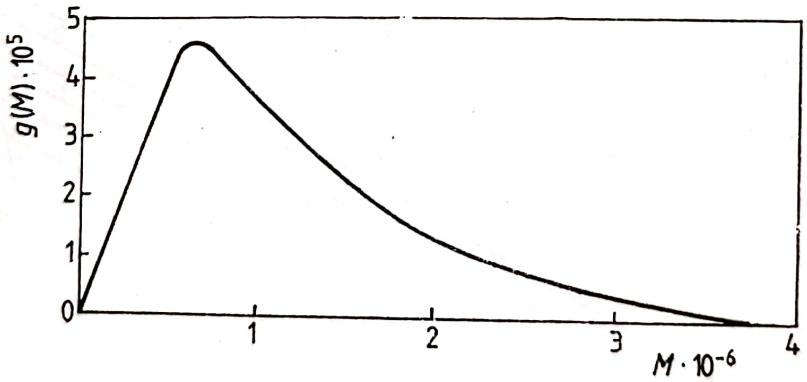


Fig. 4. — Distribuția după masa moleculară pentru proba PI 1 obținută din date de sedimentare.

Există diferențe între valorile indicelui de polidispersie determinat prin metode absolute și cel calculat din curba de distribuție a masei moleculare în cazul *cis*-1,4-poliizoprenului; aceasta în principal deoarece determinarea masei moleculare medii gravimetrice întîmpină dificultăți datorită prezenței microgelului care nu poate fi îndepărtat complet prin ultracentrifugare.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul polibutadienei nu apar diferenţe semnificative în ceea ce priveşte indicele de polidispersie.

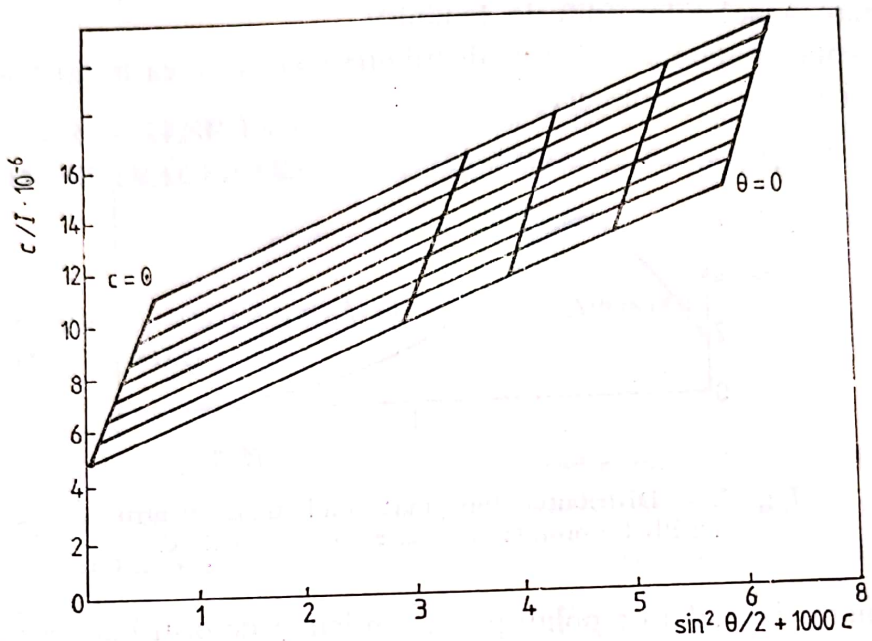


Fig. 5. — Diagrama Zimm pentru proba PB 1.

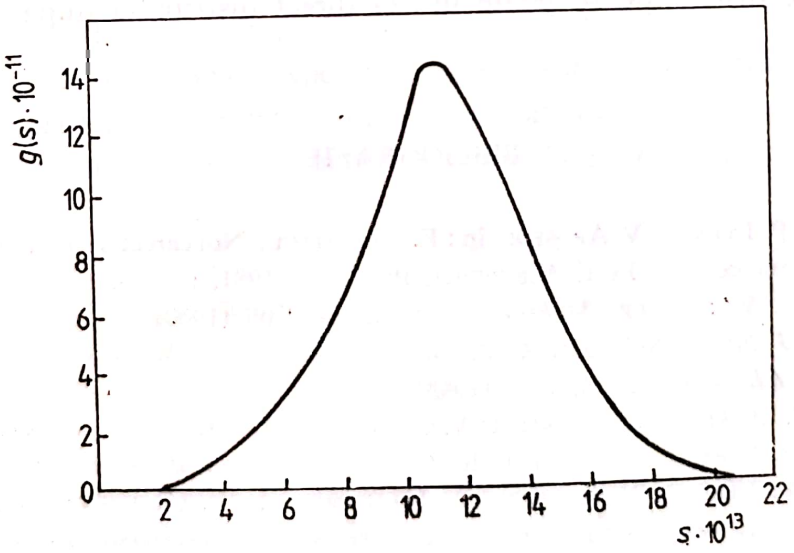


Fig. 6. — Distribuţia după coeficientul de sedimentare a probei PB 1.

Din studiile efectuate asupra determinării indicelui de polidispersie rezultă că acest parametru nu furnizează informaţii complete asupra formei curbei de dis-

Scanned with OKEN Scanner

tribuție a masei moleculare. Este preferabilă determinarea acestui parametru din curba de distribuție a masei moleculare din următoarele considerente:

— metodele absolute sînt mai laborioase, necesitînd și operații pretențioase de condiționare a soluțiilor (difuzia luminii);

— existența ca atare a curbei de distribuție oferă prin ea însăși toate detaliile asupra repartiției masei moleculare.

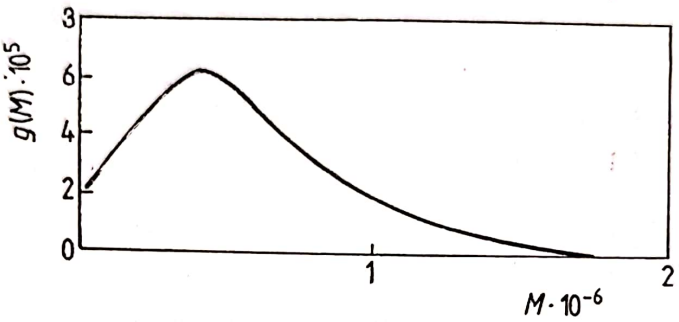


Fig. 7. — Distribuția după masa moleculară pentru proba PB 1 obținută din date de sedimentare.

Determinarea indicelui de polidispersie din curba de distribuție a masei moleculare este condiționată de cunoașterea relației Debye-Bueche, $s = k \cdot M^{1-\alpha}$ (valabilă odată pentru totdeauna pentru un sistem polimer-solvent dat), ceea ce duce în cele din urmă la determinări absolute. În cazul în care se urmărește doar alura relativă a curbei de distribuție se poate utiliza direct distribuția după coeficientul de sedimentare.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, P. Lebădă, V. Apostol, în: E. Ceaușescu, Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari, Edit. Academiei, București, 1981, p. 496.
2. K. Altgelt, G. V. Schulz, *Makromol. Chem.*, **36**, 209 (1960).
3. D. J. Harmon, *J. Polym. Sci.*, part. C, **8**, 243 (1965).
4. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **16**, 1093 (1948).
5. E. Ceaușescu, P. Lebădă, P. Pîrvănescu, V. Guzic-Apostol, *Materiale plastice*, **6**, *4*, 191 (1969).
6. E. Ceaușescu, P. Lebădă, V. Apostol, R. Munteanu, *Materiale plastice*, **9**, *7*, 353 (1972).
7. E. Ceaușescu, P. Lebădă, V. Apostol, R. Munteanu, în E. Ceaușescu, op. cit., p. 502.
8. S. E. Bresler, M. I. Mosevitskii, I. Ia. Poddubnîi, N. N. Chesnokova, *Rubb. Chem. Technol.*, **33**, 688 (1960).
9. V. A Grecianovskii, E. z. Diner, V. A. Krol, *Vysokomol. Soedineniya*, **A XII**, 561 (1970).
10. P. W. Allen, G. M. Bristow, *J. Appl. Polym. Sci*, **5**, *17*, 510 (1969).

Scanned with OKEN Scanner

PROGRESE ÎN PRELUCRAREA DATELOR DE SEDIMENTARE ÎN ULTRACENTRIFUGĂ, ILUSTRATE PE UNII ELASTOMERI*)

ELENA CEAUȘESCU, PAULA LEBĂDĂ, VIORICA APOSTOL,
R. MUNTEANU, P. FILIP

Experimentul cunoscut ca „metoda vitezei de sedimentare" produce date a căror prelucrare pentru obținerea distribuției masei moleculare și a indicelui de polidispersie ale produselor macromoleculare este deosebit de laborioasă. Aceasta implică mai multe serii de calcule de aceeași natură, ca de exemplu calcularea coeficienților de sedimentare, s, pentru un număr suficient de puncte în vederea atingerii unei cît mai bune precizii în determinarea curbelor de distribuție. În această situație devine foarte comodă transpunerea prelucrării datelor pe calculator.

Obiectivul principal al lucrării îl constituie găsirea unui algoritm operativ care să fie cît mai bine adaptat condițiilor de lucru date.

Pentru prelucrarea datelor experimentale s-a folosit un minisistem HP 9830 A, echipat cu un periferic ce permite digitizarea datelor grafice, sistem deosebit de comod și eficient pentru cazul în speță, deoarece datele inițiale se obțin sub forma de seturi de diagrame.

După cum se știe, din datele de sedimentare se pot calcula: coeficienții de sedimentare, s, valorile funcției de distribuție, $g(s)$; cu ajutorul relației de transformare Debye-Bueche se obțin M și respectiv $g(M)$; de asemenea, din curbele de distribuție ale masei moleculare se calculează $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$, $\overline{M}_z$ precum și rapoartele $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ și $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ [1—7].

Din practica acumulată în lucrările efectuate asupra caracterizării a diferiți elastomeri prin metoda vitezei de sedimentare s-au ales acele condiții care să ducă la operare rapidă și la obținerea unor valori finale satisfăcătoare pentru parametrii urmăriți [8—11].

*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 28—29 ianuarie 1983.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru scurtarea timpului de experimentare și de prelucrare a datelor s-au folosit solvenți θ deoarece în aceștia constanta de sedimentare depinde foarte puțin de concentrație, permițînd lucrul la o singură concentrație.

Fotografiile diagramelor de sedimentare la timpi diferiți au fost mărite de circa 20 de ori cu ajutorul unui sistem de proiecție și desenate pe hîrtie milimetrică.

Timpul de sedimentare s-a calculat adăugînd la timpul efectuării fotografiei 1/3 din timpul de accelerare.

Pentru calcularea curbelor de distribuție a masei moleculare s-au folosit următoarele relații de transformare:

pentru poliizopren [5, 6], în hexan-alcool izopropilic 3:1, la temperatura de 20°C și 46 000 rpm:

$$s_{0,3\%} = 3{,}39 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0{,}425}; \tag{1}$$

pentru polibutadienă [7], în hexan-heptan 1:1, la temperatura de 20°C și 45 000 rpm:

$$s_{0,3\%} = 8{,}22 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0{,}375}. \tag{2}$$

Calculele s-au făcut după formulele:

$$s_j[I] = \frac{\ln x[I] - \ln x_0}{\omega^2 t_j}, \tag{3}$$

$$g_j[I] = y[I] \frac{x[I]\,\omega^2 t_j}{\int_0^\infty y(x)\,\mathrm{d}x}, \tag{4}$$

$$j = 1 \ldots N; \quad I = 1 \ldots 100,$$

$$M[I] = \left[\frac{s[I]}{K}\right]^{1/\alpha}, \tag{5}$$

$$g(M)[I] = (1-\alpha)\frac{s[I]}{M[I]}\,g(s)[I], \tag{6}$$

$$\overline{M}_n = \int_0^\infty g(M)\,\mathrm{d}M \Big/ \int_0^\infty [g(M)/M]\,\mathrm{d}M, \tag{7}$$

Scanned with OKEN Scanner

$$\overline{M}_w = \int_0^\infty Mg(M)\,\mathrm{d}M \Big/ \int_0^\infty g(M)\,\mathrm{d}M, \tag{8}$$

$$\overline{M}_z = \int_0^\infty M^2 g(M)\,\mathrm{d}M \Big/ \int_0^\infty Mg(M)\,\mathrm{d}M, \tag{9}$$

$$i_1 = \overline{M}_w/\overline{M}_n; \quad i_2 = \overline{M}_z/\overline{M}_w. \tag{10}$$

Pe baza acestor formule de calcul s-a efectuat prelucrarea datelor experimentale prin calcul manual, manual combinat cu un calculator electronic „Programma 101" şi prin sistemul de prelucrare automată şi integrată ce urmează a fi prezentat. Rezultatele obţinute prin aceste metode sînt comparabile.

În cele ce urmează se prezintă sumar modul în care s-a ajuns la selectarea principalelor procedee de operare care să conducă la rezultatele optime scontate cum ar fi: precizia procesului de introducere a datelor, alegerea numărului potrivit de puncte de calcul, criteriul de eliminare a curbelor, modul de calcul al integralelor diagramelor de sedimentare.

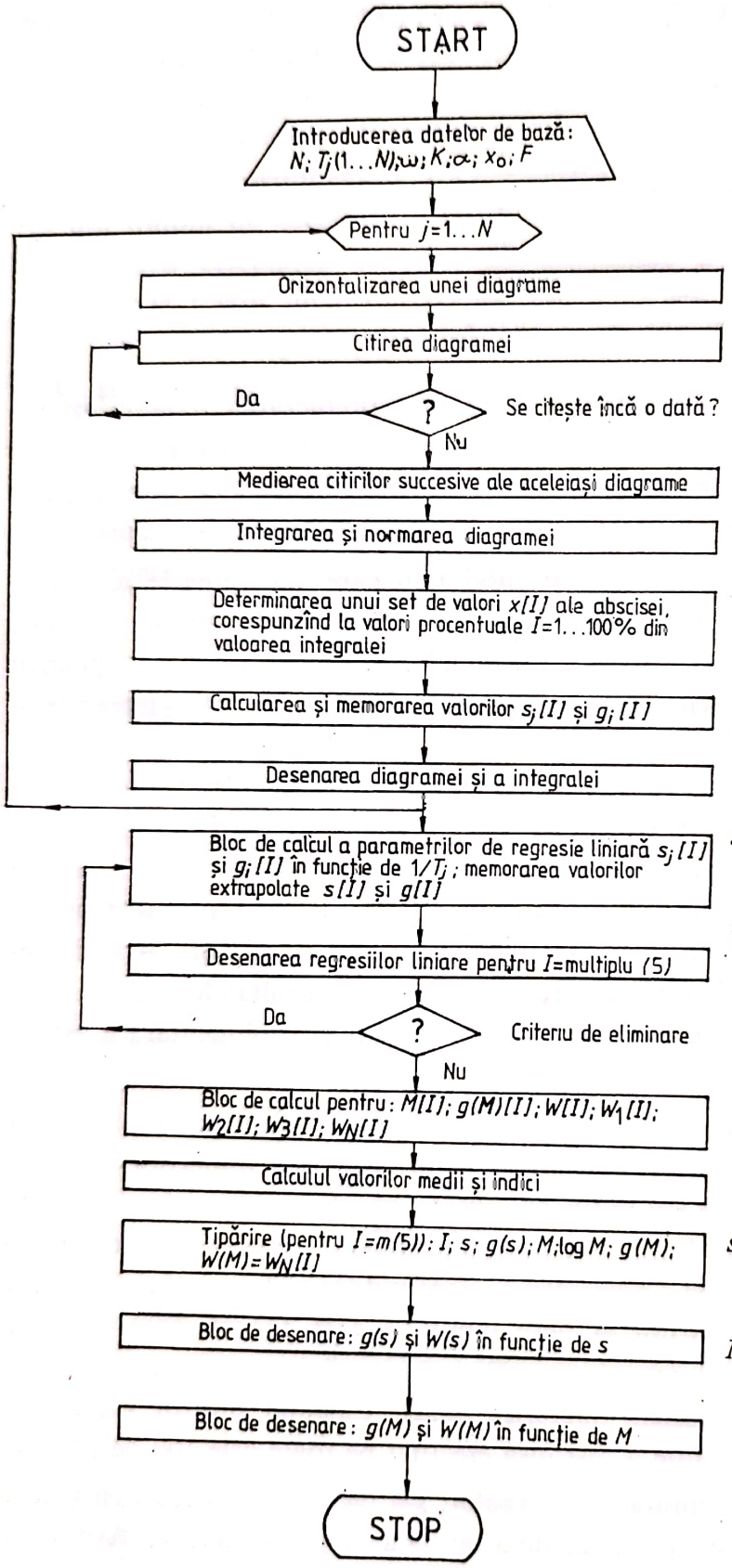
Pentru obţinerea unei precizii satisfăcătoare a procesului de introducere a datelor s-a încercat aplicarea unei subrutine de netezire a curbelor citite, de fapt o procedură de ajustare a fiecărei ordonate de pe curbă ţinînd cont de încă trei puncte în dreapta şi în stînga punctului dat, cu anumite ponderi. Aplicarea procedeului nu a dat diferenţe semnificative chiar repetat de 10—20 de ori. A fost preferată citirea repetată opţional, cu medierea automată a rezultatelor. După mai mult de 2—3 citiri consecutive nu se observă o îmbunătăţire suplimentară a aspectului curbelor.

O altă problemă practică de prelucrare o constituie alegerea unui număr potrivit de puncte de calcul (număr de intervale în care este împărţită valoarea integralei). Literatura recomandă cel puţin 15—20 de puncte, pentru o bună trasare manuală a curbei de distribuţie. S-a lucrat pe 100 de puncte deoarece curbele finale sînt desenate din punct în punct şi s-a urmărit ca aspectul lor să fie continuu. Totuşi, reprezentarea grafică a extrapolărilor la timp infinit a fost făcută pentru fiecare al 5-lea punct din necesităţi de vizualizare. De asemenea, s-a preferat păstrarea aceloraşi 20 de puncte şi în tabelele numerice finale. Calculul tuturor mărimilor care depind de funcţia de distribuţie a fost însă efectuat pe toate cele 100 de puncte.

Cu privire la criteriul de eliminare a curbelor, s-a plecat de la necesitatea de a avea la dispoziţie o modalitate opţională de a renunţa la unele puncte. Astfel, în

Scanned with OKEN Scanner

ALGORITMUL DE PRELUCRARE A DIAGRAMELOR



DATE DE BAZĂ:

N = numărul diagramelor;
T_j = timpii de înregistrare a diagramelor ($j = 1 \ldots N$);
ω = viteza unghiulară de rotație;
K, α = constantele relației $s = f(M)$;
x_0 = distanța menisc-axă;
F = factorul de mărire.

DATE INTERMEDIARE:

I = valoarea procentuală din integrala diagramei (folosită ca indice de ciclare);
$s_j[I]$ = coeficienți de sedimentare (pentru I% din valoarea integralei și diagrama nr. j);
$g_j[I]$ = valori ale funcțiilor de distribuție aparente ale lui s în aceleași condiții;
W_1, W_2, W_3 = integralele corespunzătoare formulelor (5)—(7).

DATE FINALE:

$s[I]$, $g(s)[I]$ = valori extrapolate pentru $1/T \to 0$ ale lui $s_j[I]$ și $g_j[I]$;
M, $g(M)$, $W_N(M)$ = valori corespunzătoare pentru masa moleculară, distribuția diferențială a masei moleculare și distribuția integrală.

Scanned with OKEN Scanner

regresia liniară a fost preferată eliminarea eventuală în bloc a tuturor punctelor de pe aceeaşi diagramă, datorită în primul rînd faptului că toate aceste puncte sînt afectate de aceeaşi eroare.

Dată fiind densitatea punctelor, a fost aleasă cea mai simplă metodă de interpolare, practic utilizată şi la prelucrarea manuală, şi anume interpolarea liniară. În conformitate cu aceasta integralele diagramelor de sedimentare s-au calculat prin metoda trapezelor. Aceeaşi metodă de integrare a fost păstrată la calculul tuturor integralelor, inclusiv cele care dau masele moleculare medii, din motive de consecvenţă metodologică. Procedura se justifică în primul rînd prin faptul că, după cum se poate vedea din tabelele 1 şi 2, integralele normate păstrează valori asemănătoare, deşi curbele trec prin două transformări succesive, între care este intercalată extrapolarea la timp infinit.

Procedeul pus la punct s-a aplicat pe probe de *cis*-1,4-poliizopren şi *cis*-1,4-polibutadienă, pentru care se prezintă date numerice în tabelele 1 şi 2, din care s-au obţinut valori ale lui $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$, $\overline{M}_z$ şi indicii de polidispersie $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ şi $\overline{M}_z/\overline{M}_w$.

Tabelul 1

Date numerice privind distribuţia constantei de sedimentare respectiv masei moleculare pentru proba de *cis*-1,4-poliizopren

I	s	$g(s)$	M	log M	$g(M)$	$W(M)$
5	4,38	3,13E−02	9,27E+04	4,97E+00	6,27E−07	0,042
10	5,67	5,03E−02	1,70E+05	5,23E+00	7,11E−07	0,087
15	6,61	6,49E−02	2,44E+05	5,39E+00	7,45E−07	0,134
20	7,40	7,81E−02	3,19E+05	5,50E+00	7,71E−07	0,182
25	8,07	9,04E−02	3,91E+05	5,59E+00	7,94E−07	0,231
30	8,66	1,00E−01	4,62E+05	5,66E+00	7,99E−07	0,280
35	9,22	1,09E−01	5,35E+05	5,73E+00	8,01E−07	0,330
40	9,74	1,17E−01	6,08E+05	5,78E+00	7,96E−07	0,380
45	10,20	1,23E−01	6,84E+05	5,83E+00	7,84E−07	0,432
50	10,70	1,26E−01	7,62E+05	5,88E+00	7,51E−07	0,484
55	11,20	1,26E−01	8,45E+05	5,94E+00	7,12E−07	0,535
60	11,70	1,25E−01	9,33E+05	5,97E+00	6,67E−07	0,587
65	12,20	1,23E−01	1,03E+06	6,01E+00	6,17E−07	0,639
70	12,70	1,17E−01	1,13E+06	6,05E+00	5,59E−07	0,691
75	13,20	1,08E−01	1,25E+06	6,10E+00	4,88E−07	0,742
80	13,80	9,91E−02	1,38E+06	6,14E+00	4,21E−07	0,794
85	14,40	8,96E−02	1,53E+06	6,19E+00	3,58E−07	0,845
90	15,10	7,49E−02	1,72E+06	6,24E+00	2,80E−07	0,895
95	16,10	5,34E−02	1,99E+06	6,30E+00	1,84E−07	0,946
100	18,60	1,65E−02	2,78E+06	6,44E+00	4,68E−08	1,000

$\overline{M}_n = 405\,780{,}257$; $\overline{M}_w = 883\,712{,}26$; $\overline{M}_z = 1\,259\,383{,}44$; $i_1 = 2{,}18$; $i_2 = 1{,}43$.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2

Date numerice privind distribuția constantei de sedimentare respectiv a masei moleculare pentru proba de *cis*-1,4-polibutadienă

I	s	$g(s)$	M	$\log M$	$g(M)$	$W(M)$
5	7,26	2,09E−02	1,54E+05	5,19E+00	3,67E−07	0,076
10	7,74	3,09E−02	1,84E+05	5,26E+00	4,89E−07	0,105
15	8,23	3,74E−02	2,16E+05	5,33E+00	5,34E−07	0,143
20	8,72	4,30E−02	2,52E+05	5,40E+00	5,58E−07	0,187
25	9,19	4,76E−02	2,90E+05	5,46E+00	5,65E−07	0,235
30	9,65	5,13E−02	3,30E+05	5,52E+00	5,61E−07	0,285
35	10,10	5,52E−02	3,71E+05	5,57E+00	5,60E−07	0,336
40	10,50	5,85E−02	4,12E+05	5,62E+00	5,57E−07	0,387
45	10,90	6,12E−02	4,55E+05	5,66E+00	5,48E−07	0,439
50	11,30	6,22E−02	4,99E−05	5,70E+00	5,26E−07	0,492
55	11,60	6,24E−02	5,45E+05	5,74E+00	5,00E−07	0,544
60	12,00	6,09E−02	5,95E+05	5,77E+00	4,62E−07	0,597
65	12,40	5,78E−02	6,50E+05	5,81E+00	4,14E−07	0,651
70	12,90	5,41E−02	7,12E+05	5,85E+00	3,67E−07	0,704
75	13,30	4,93E−02	7,85E+05	5,89E+00	3,15E−07	0,758
80	13,80	4,62E−02	8,65E+05	5,94E+00	2,77E−07	0,810
85	14,40	4,04E−02	9,57E+05	5,98E+00	2,28E−07	0,861
90	15,00	3,30E−02	1,07E+06	6,03E+00	1,73E−07	0,911
95	15,80	2,42E−02	1,23E+06	6,09E+00	1,16E−07	0,959
100	17,00	9,23E−03	1,50E+06	6,18E+00	3,93E−08	1,000

$\overline{M}_n = 386\,593{,}74$; $\overline{M}_w = 577\,189{,}22$; $\overline{M}_z = 759\,968{,}40$; $i_1 = 1{,}48$; $i_2 = 1{,}33$.

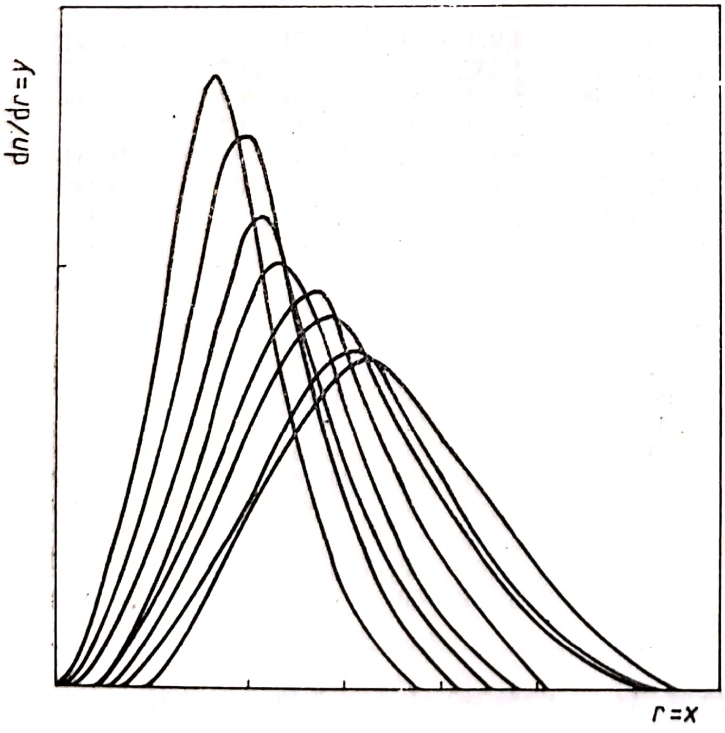


Fig. 1. — Evoluția în timp a sedimentogramelor corespunzătoare probei de *cis*-1,4-polibutadienă.

Scanned with OKEN Scanner

În figurile 1—4 este reprezentată succesiunea prelucrării datelor pentru *cis*-1,4,polibutadienă, pînă la obţinerea extrapolării la timp infinit a constantei de sedimentare s şi a funcţiei de distribuţie $g(s)$.

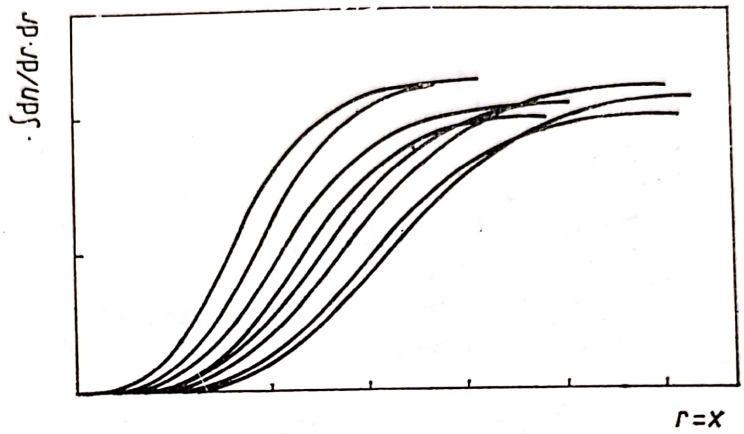


Fig. 2. — Evoluţia în timp a integralelor corespunzătoare probei de *cis*-1,4-polibutadienă.

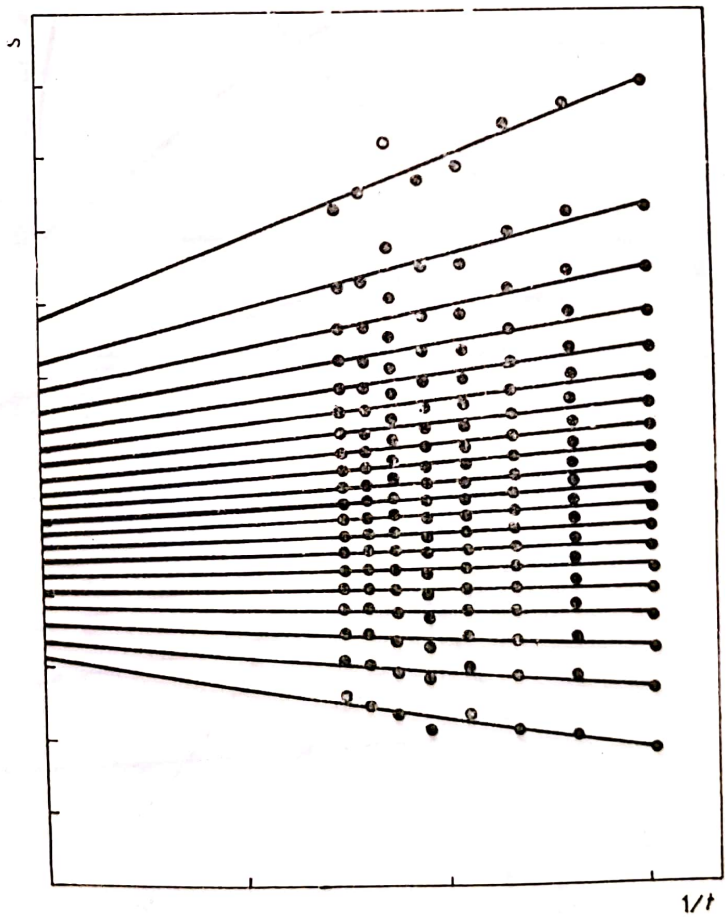
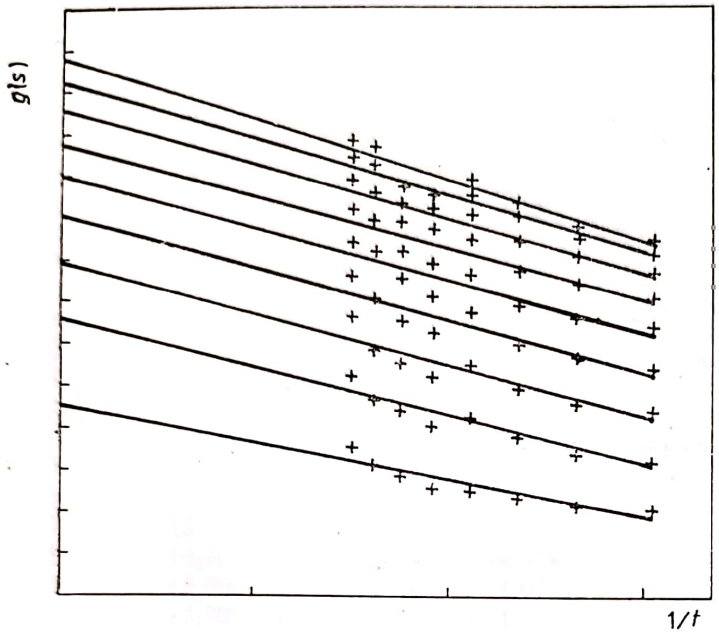


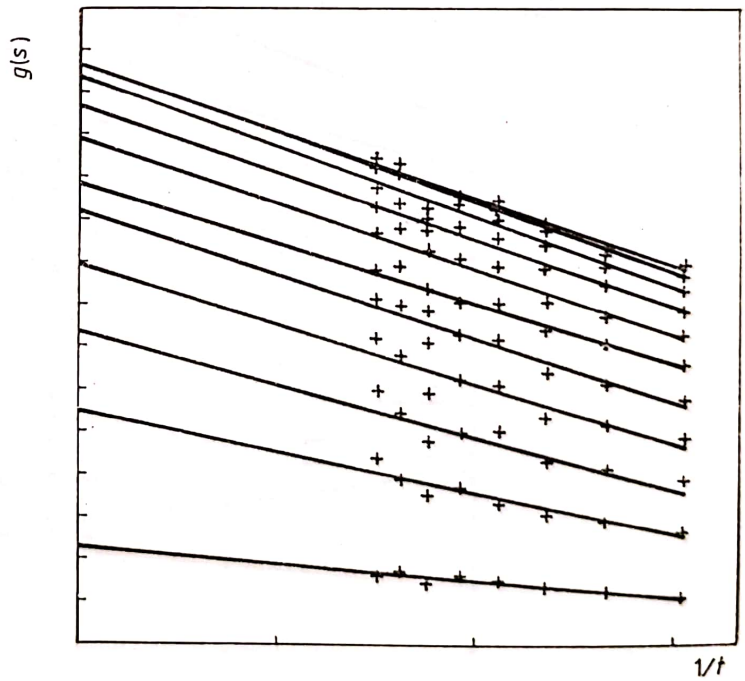
Fig. 3. — Extrapolarea la timp infinit a constantei de sedimentare pentru proba de *cis*-1,4-polibutadienă.

Scanned with OKEN Scanner

În figurile 5 și 6 sînt prezentate distribuțiile constantei de sedimentare și respectiv masei moleculare a unei probe de *cis*-1,4-polibutadienă, iar în figurile 7 și 8, pentru o probă de *cis*-1,4-poliizopren.



a)



b)

Fig. 4. — Extrapolarea la timp infinit a funcțiilor aparente de distribuție, $g(s)$, pentru proba de *cis*-1,4-polibutadienă: *a*) pînă la 50%; *b*) între 55 și 100%.

Scanned with OKEN Scanner

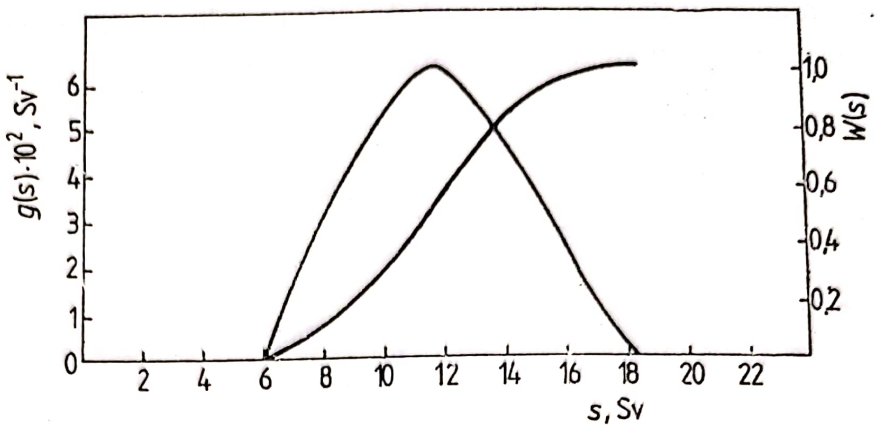


Fig. 5. — Distribuția integrală și diferențială a constantei de sedimentare pentru proba de *cis*-1,4-polibutadienă.

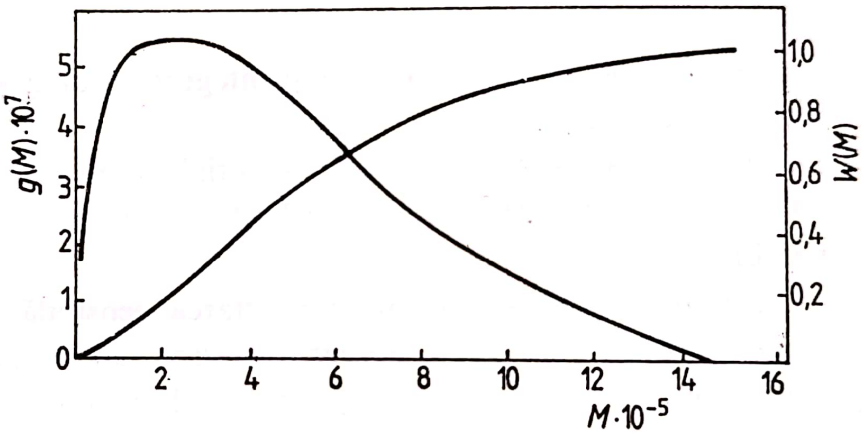


Fig. 6. — Distribuția integrală și diferențială a masei moleculare pentru proba de *cis*-1,4-polibutadienă.

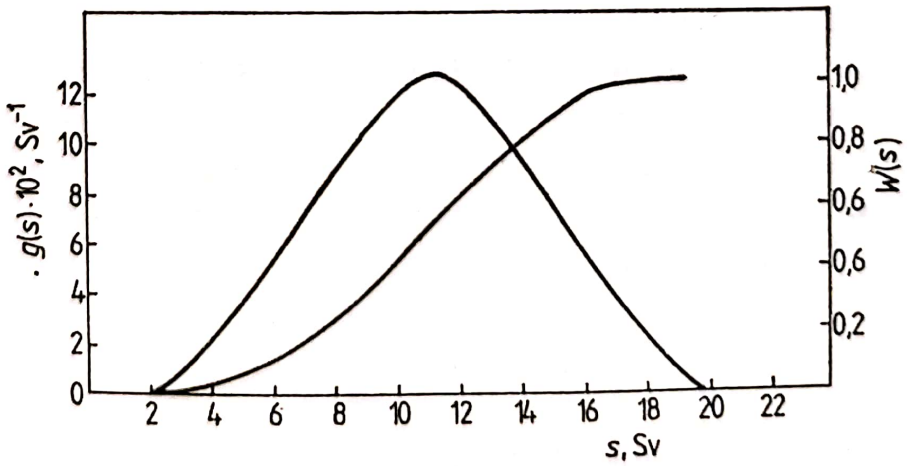


Fig. 7. — Distribuția integrală și diferențială a constantei de sedimentare pentru proba de *cis*-1,4-poliizopren.

Scanned with OKEN Scanner

În reprezentările grafice se dau curbele diferențiale și cele integrale pentru a oferi o imagine mai completă asupra distribuției masei moleculare.

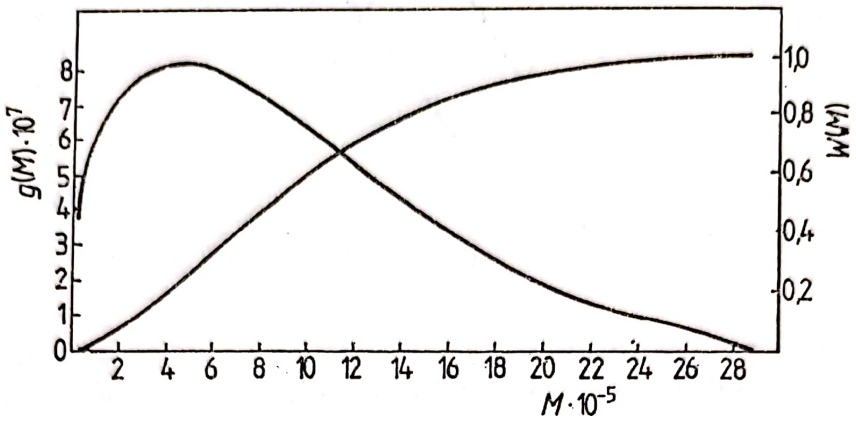


Fig. 8. — Distribuția integrală și diferențială a masei moleculare pentru proba de *cis*-1,4-poliizopren.

Sistemul prezentat, de prelucrare automată și integrată a diagramelor de sedimentare se dovedește funcțional.

Odată cu automatizarea, prin creșterea substanțială a numărului de puncte de calcul a crescut și precizia de prelucrare, curbele desenate punct cu punct avînd o continuitate mai bună.

Un aspect foarte important îl constituie scurtarea sensibilă a timpului de prelucrare, chiar față de metode de calcul folosite anterior, care implicau utilizarea unor sisteme programabile, datorită în primul rînd modului integrat și unitar de calcul.

Un rol esențial în această direcție îl are dispozitivul periferic de digitizare a datelor grafice cu ajutorul căruia „lectura" diagramelor se face direct. Absența acestuia ar necesita introducerea datelor sub formă de tabele, ceea ce ar implica citirea manuală a curbelor.

Programele utilizate au fost scrise în limbaj BASIC. Pentru a ușura utilizarea algoritmului și introducerea datelor, aceste programe au fost scrise conversațional.

În ansamblu, atît minisistemul HP 9830 A, cît și algoritmul descris se dovedesc adecvate pentru o problemă de prelucrare a datelor experimentale rezultate din studiul vitezei de sedimentare.

BIBLIOGRAFIE

1. R. L. Baldwin, J. W. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 4325 (1950).
2. H. J. Cantow, *Makromol. Chem.*, **30**, *2/3*, 169 (1959).
3. R. Siegner, H. Gross, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 726 (1934).

Scanned with OKEN Scanner

4. J. W. Mc Cormick, *J. Polym. Sci.*, **34**, 341 (1959).
5. V. A. Grecianovskii, L. S. Ivanova, N. F. Kovalev, *Kauchuk i Rezina*, *2*, 8 (1975).
6. V. A. Grecianovskii, I. P. Dmitrieva, E. P. Pisareva, I. Ia. Poddubnii, *Kauchuk i Rezina*, *3*, 8 (1977).
7. V. A. Grecianovskii, E. Z. Diner, V. A. Krol, *Vysokomol. Soedineniya*, A **XII**, *3*, 561 (1970).
8. E. Ceaușescu, P. Lebădă, P. Pîrvănescu, V. Guzic-Apostol, *Materiale plastice*, **6**, *4*, 191 (1969).
9. E. Ceaușescu, P. Lebădă, V. Apostol, R. Munteanu, *Materiale plastice*, **9**, *7*, 353 (1972).
10. E. Ceaușescu, P. Lebădă, V. Apostol, R. Munteanu, în: E. Ceaușescu, „Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei, București, 1981, p. 502.
11. E. Ceaușescu, V. Apostol, R. Munteanu, P. Lebădă, în acest volum, p. 434.

Scanned with OKEN Scanner

COMPOUNDURI DE BITUM CU BLOC-COPOLIMERI ELASTOMERI TERMOPLASTICI *)

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, VASILICA SOROIU,
NEAGA RĂDUȚ, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA,
RODICA STANCU

Bitumurile sînt materiale termoplastice de origine naturală care și-au găsit un larg domeniu de utilizare în realizarea unor hidro- și fonoizolații eficiente la un cost moderat, apreciate în industria construcțiilor, în construcții de mașini etc. Din punct de vedere chimic, bitumurile sînt amestecuri complicate de substanțe cu structuri diferite, între care are loc formarea unor complecși de asociere cu compoziție variabilă [1]. Principalele componente ale bitumurilor sînt [2]: asfaltenele, substanțe solide la temperatura ordinară, care prezintă un anumit grad de cristalinitate decelabil prin difracție de raze X; rășinile, substanțe solide amorfe; uleiurile, substanțe lichide care pot conține în soluție hidrocarburi aromatice și parafine solide.

În funcție de proporția în care componentele de mai sus sînt reprezentate în bitumuri, proprietățile fizice ale acestora diferă.

Una dintre marile deficiențe ale bitumurilor o constituie faptul că intervalul de temperatură pe care acestea își păstrează proprietăți mecanice satisfăcătoare este relativ redus; la ridicarea temperaturii bitumurile se înmoaie, pierzîndu-și rezistența, iar la temperaturi scăzute ele devin casante.

Pentru combaterea acestui neajuns, a fost propusă compoundarea bitumurilor cu o mare varietate de șarje minerale și polimeri [3], dar rezultatele cele mai bune au fost obținute prin compoundare cu cauciucuri, o tehnică cunoscută încă de la jumătatea secolului trecut [4, 5]. În acest scop s-au încercat practic toți elastomerii, efectele obținute, care sînt cu atît mai puternice cu cît punctul de înmuiere a bitumului de bază este mai ridicat, fiind următoarele [2]: creșterea punctului

*) Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 septembrie 1981.

de înmuiere, scăderea penetrației și a curgerii la rece, reducerea casanței la temperaturi scăzute, îmbunătățirea ductilității la rece, creșterea substanțială a elasticității, rezistenței mecanice și viscozității.

Elastomerii convenționali nu realizează o îmbunătățire satisfăcătoare a proprietăților compoundurilor pe bază de bitumuri, decît în măsura în care se poate crea o rețea elastică, în care bitumul să fie încorporat. Aceasta presupune reticularea cauciucurilor, care însă reprezintă un proces chimic ireversibil.

Un progres substanțial în această privință a putut fi obținut prin utilizarea unei clase recente de elastomeri-bloc-copolimeri elastomeri termoplastici, ca modificatori ai bitumurilor. Aceste cauciucuri nu necesită vulcanizare și deci sînt perfect adaptate tehnologiilor folosite în prelucrarea bitumurilor, reticularea lor realizîndu-se prin legături fizice între blocurile polistirenice. În matricea polibutadienică a acestor elastomeri se pot încorpora cantități mari de bitum, prin a cărei imobilizare se obțin efectele mecanice și reologice favorabile menționate anterior. Atît bloc-copolimerii butadien-stirenici cu structură liniară [6] cît și cei cu structură stelată [7—9] se utilizează pe scară din ce în ce mai largă pentru modificarea bitumurilor, obținîndu-se în acest mod materiale foarte căutate pentru hidro- și fonoizolații. Pe lîngă îmbunătățirea considerabilă a proprietăților bitumurilor, care se obțin chiar la concentrații mici de elastomer, cauciucurile termoplastice prezintă avantajul unei încorporări rapide în bitum realizîndu-se în timp scurt o structură interpenetrantă în care atît faza de elastomer (minoritară) cît și cea de bitum își păstrează continuitatea. Aceste structuri pot fi studiate comod prin microscopie de fluorescență [10].

Studiile noastre au fost îndreptate spre găsirea unor corelații între structura bloc-copolimerilor elastomeri termoplastici și proprietățile compoundurilor bituminoase destinate realizării de materiale fonoizolante pentru autoturisme. S-a pornit de la un bitum ușor oxidat.

Bloc-copolimerii au fost sintetizați prin mecanism anionic în soluție, cu catalizatori organo-litici. Tribloc-copolimerii liniari (Eltar-L) s-au obținut prin introducerea secvențială a monomerilor în amestecul de reacție. Bloc-copolimerii stelați (Eltar-S) au fost obținuți prin cuplarea catenelor de dibloc-copolimer active cu un agent de cuplare tetrafuncțional (tetraclorura de siliciu). Polimerii au fost extinși în soluție cu uleiuri parafinice-naftenice ale căror compoziții au fost date în altă lucrare (v. tabelul 2, p. 300). Bloc-copolimerii extinși și stabilizați cu 1% 2,6-di-terț-butil-*p*-crezol au fost separați din soluție cu apă caldă și abur, după care au fost uscați cu ajutorul unei presiuni, rezultînd granule cilindrice cu diametrul de 3—5 mm. Pe lîngă bloc-copolimerii sintetizați ca mai sus s-au mai testat și polimeri comerciali din gama Solprene (Phillips Petroleum Corp.) recomandați pentru

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Proprietăţile bloc-copolimerilor

Bloc-copolimer / Proprietăţi	SOLPRENE				ELTAR-S									ELTAR-L		
	411	416	475	480	1	2	14	15	42	43	44	45	46	B1	B2	12
Raport butadienă: stiren	70: 30	70: 30	60: 40	70: 30	60: 40	61: 39	60,5: 39,5	60,5: 39,5	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	60: 40	58: 42	54: 46	55: 45
Conţinut de ulei, phr	—	—	50	50	50(I)	50(I)	50(I)	50(I)	50(II)	50(II)	50(II)	50(II)	50(I)	20(I)	20(I)	20(I)
Masa moleculară medie numerică, $g \cdot mol^{-1} \cdot 10^{-3}$	300	160	250	300	249	328	227	286	137	190	177	170	147	82	70	62
Rezistenţă la tracţiune, MPa	17,5	18,5	17,0	13,5	7,3	8,0	12,5	11,9	11,0	7,0	9,8	7,98	8,6	8,86	13,56	7,0
Alungire la rupere, %	670	610	840	670	950	950	1200	1180	1100	1250	1080	1050	1160	1330	1260	790

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2

Proprietăţile bitumului

Punctul de înmuiere I.B.,°C	40—45
Penetraţia 1/10 min, °C	160—180
Ductilitate la 25°C, mm	5
Compoziţie, %:	
— asfaltene	33,25
— răşini	22,75
— uleiuri	43,95

modificarea bitumurilor. Proprietăţile copolimerilor încercaţi sînt date în tabelul 1, iar proprietăţile bitumului, în tabelul 2.

Au fost utilizate două reţete de compoundare în care, pe lîngă bitum şi elastomer, s-a introdus o cantitate importantă de talc ca şarjă minerală. Compoziţiile compoundurilor realizate sînt date în tabelul 3. Amestecurile au fost realizate într-un malaxor cu paleţi elicoidali preîncălzit la 120—140°C, în care s-a introdus

Tabelul 3

Reţete de compoundare

Componente	Reţeta I	Reţeta II
Bitum, %	23,3	22,5
Cauciuc, %	6,7	10
Talc, %	70	67,5

mai întîi elastomerul care a fost malaxat timp de 10 minute. Bitumul şi şarja minerală au fost apoi introduse în etape, ţinîndu-se seama de necesitatea de a păstra în tot timpul amestecării o viscozitate suficient de ridicată astfel încît, sub acţiunea forţelor de forfecare create, să se realizeze o omogenizare avansată a ingredientelor compoundurilor. Masticul din malaxor a fost descărcat într-un extruder cu fantă din care a rezultat o membrană bituminoasă cu grosimea de 8 mm. Printr-o nouă vălţuire la rece, grosimea membranei a fost adusă la valoarea finală de 2,5 mm.

Timpul de încorporare al elastomerului a fost în toate cazurile relativ redus, după cum rezultă din datele prezentate în tabelul 4. Se constată totuşi diferenţe importante între valorile acestui parametru tehnologic esenţial, în funcţie de structură, masa moleculară şi compoziţia bloc-copolimerilor, precum şi de gradul de extindere cu ulei. Bloc-copolimerii stelaţi cu masă moleculară ridicată şi conţinut redus de stiren prezintă timpii de înglobare cei mai mari. Prin prezenţa uleiurilor de extindere se poate realiza o creştere sensibilă a vitezei de înglobare a elastomerului în bitum. Dintre polimerii testaţi, timpii de încorporare cei mai scurţi (circa 10 min) au fost realizaţi prin utilizarea tribloc-copolimerilor liniari cu masă mole-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4

Proprietăţile compoundurilor bituminoase

Bloc-copolimer / Proprietăţi	SOLPRENE				ELTAR-S									ELTAR-L					
	411	416	475	480	1	2	14	15	42	43	44	45	46	12		B1		B2	
Conţinut de bloc-copolimer, %	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	6,7	10	6,7	10	6,7	10
Timp de înglobare, min	75	15	10	30	15	30	20	25	15	20	25	20	15	10	10	10	15	10	15
Punct de înmuiere, °C	185	180	164	158	168	170	164	166	165	156	176	165	173	155	185	167	187	170	188
Indice de curgere, I.F. la 100°C, g/10 min	0,08	0,12	0,38	0,48	0,4	0,32	0,4	0,38	0,48	0,42	0,5	0,51	0,55	0,11	0,06	0,08	0,04	0,09	0,05
Curgere la 170°C, după 30 min pe plan înclinat la 45°, mm	0	0	5	25	7	25	20	15	15	20	15	15	15	5	0	0	0	0	0
Rezistenţă la rupere, MPa	0,54	0,85	0,46	0,59	0,62	0,68	0,59	0,61	0,54	0,58	0,48	0,46	0,48	0,52	0,6	0,47	0,53	0,58	0,7
Alungire la rupere, %	38	27	57	105	52	58	52	48	42	38	43	42	40	27	48	42	50	42	43

Scanned with OKEN Scanner

cularã medie numericã sub 100 000 $g \cdot mol^{-1}$ şi conţinut relativ ridicat de stiren (42—45%), extinşi cu 20 phr ulei parafinic-naftenic. Proprietăţile membranelor bituminoase au fost determinate pe baza testelor specifice pentru astfel de materiale. Datele prezentate în tabelul 4 arată că atît proprietăţile mecanice cît şi stabilitatea termică a compoundurilor bituminoase, conţinînd ca modificatori bloc-copolimeri elastomeri termoplastici, sînt bune. Flexibilitatea la temperaturi scăzute (proba cu dorn cu diametrul de 30 mm la 20°C) a fost în toate cazurile excelentă, demonstrînd efectul deosebit de favorabil pe care îl are modificarea bitumurilor cu elastomeri termoplastici.

Rezistenţa mecanică la temperatură ordinară a compoundurilor bituminoase modificate cu bloc-copolimeri butadien-stirenici se îmbunătăţeşte considerabil după cum rezultă din datele prezentate în tabelul 4. O caracterizare mai completă a proprietăţilor de tracţiune este dată de diagramele alungire-efort (fig. 1). Se observă că ductilitatea materialelor creşte cu masa moleculară a modificatorilor şi cu proporţia acestora în amestec.

La nivel constant de cauciuc (mai exact de sistem elastomer-ulei de extindere) de 6,7%, mărimile care caracterizează termosensibilitatea compoundurilor (punctul de înmuiere, indicele de curgere la 100° şi curgerea la 170° după 30 minute pe plan înclinat) indică o stabilitate mai ridicată pentru compoundurile conţinînd ca modificatori bloc-copolimeri cu masă moleculară ridicată, neextinşi cu ulei. După cum era de aşteptat, în seria de bloc-copolimeri stelaţi Eltar-S cu compoziţie practic identică şi extinşi cu proporţii egale (50 phr) de uleiuri parafinic-naftenice de compoziţie apropiată, stabilitatea termică creşte cu masa moleculară. Pe de altă parte, dacă se compară performanţele unor polimeri cu caracteristici apropiate (Solprene 475 şi Solprene 480) extinşi cu cantităţi egale de ulei se constată o stabilitate termică îmbunătăţită a compoundurilor conţinînd cauciuc cu un conţinut mai ridicat de stiren. Această comportare este normală ţinînd seama de modul de variaţie al viscozităţii în topitură a bloc-copolimerilor butadien-stirenici cu compoziţia acestora [11]. Rezultă deci că, pentru îmbunătăţirea stabilităţii termice a compoundurilor bituminoase este necesar să se mărească conţinutul de stiren din bloc-copolimerul modificator şi să se reducă gradul de diluare al reţelei elastice a acestuia. Întrucît aceste cerinţe vin în contradicţie cu necesitatea de a se menţine un timp de înglobare redus, este nevoie să se recurgă la un compromis. Acesta poate fi cel mai bine atins prin utilizarea drept modificatori a unor tribloc-copolimeri liniari cu mase moleculare relativ reduse, dar conţinînd peste 50 % stiren, extinşi cu proporţii moderate de uleiuri minerale. După cum se observă din datele tabelului 4, polimerii liniari cu mase moleculare de 60—85 000 $g.mol^{-1}$ şi conţinînd circa 55 % stiren extinşi cu 20 phr ulei, realizează în mod optim compoundul menţionat mai sus; timpii de înglobare sînt menţinuţi reduşi (10 min) iar

Scanned with OKEN Scanner

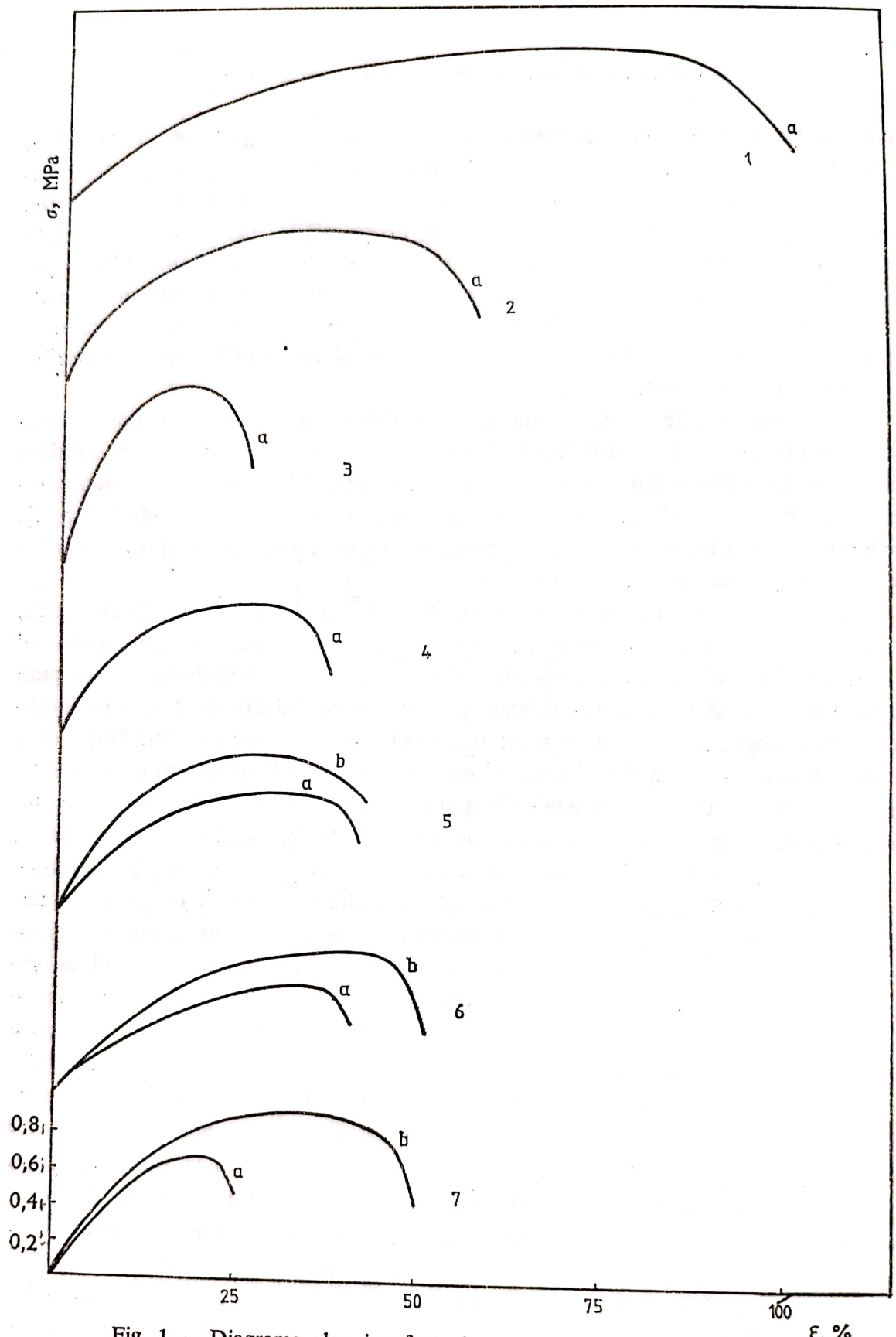


Fig. 1. — Diagrame alungire-efort ale compoundurilor bituminoase.
a. Rețeta I: *1* — Solprene 480; *3* — Solprene 416; *5* — Eltar B-2; *7* — Eltar 12.
b. Rețeta II: *2* — Solprene 475; *4* — Solprene 419; *6* — Eltar B-1.

Scanned with OKEN Scanner

stabilitatea termică a compoundurilor este bună (puncte de înmuiere de 155—170°C). Pentru cazurile în care sînt necesare compounduri cu stabilitate şi mai ridicată, creşterea proporţiei de modificator din compound la 10 % este suficientă.

Studiul de faţă a condus la elaborarea unui sortiment special de cauciuc termoplastic Eltar-L destinat modificării bitumurilor [12], care asigură materialelor fonoizolante utilizate în construcţia de autoturisme performanţe superioare avînd, în acelaşi timp, avantajul unei încorporări foarte rapide în bitum.

BIBLIOGRAFIE

1. C. MACK, în A.J. HOIBERG ed. ,,Bituminous Materials: Asphalts, Tars, and Pitches", J. Wiley & Sons, New York, 1964.
2. A. J. HOIBERG, în ,,Encyclopedia of Polymer Science and Technology", vol. 2, Wiley-Interscience, New York, 1965, p. 402—437.
3. H. ABRAHAM, ,,Asphalts and Allied Substances", vol. 3, Van Nostrand Co., Princeton, N. J., 1962, p. 88—107.
4. H. AUSTIN, Brev. Anglia 9737 (1843).
5. T. HANCOCK, Brev. Anglia 9952 (1843).
6. Shell Chemicals-Technical Bulletin RBX/72/19.
7. R. DELMÉ, *Gummi, Asbest, Kunststoffe*, **30**, 842 (1977).
8. R. DELMÉ, Technical Bulletin 518 (Phillips Petroleum Corp.).
9. C. R. BRESSON, Brev. U.S.A. 4217259 (1980).
10. R. DELMÉ, ,,Solprene Elastomers for Bitumen Modification: Rubber Dispersion in Bitumen by Fluorescent Microscopy", Phillips Petroleum Co., 1981.
11. E. CEAUŞESCU, S. BITTMAN, V. DOBRESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, I. CERCHEZ, în: E. CEAUŞESCU, ,,Noi cercetări în domeniul compuşilor macromoleculari", Edit. Academiei, Bucureşti, 1981.
12. E. CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, I. CERCHEZ, P. GHIOCA, R. STANCU, E. BUZDUGAN, *Materiale plastice*, **20**, 133 (1983).

Scanned with OKEN Scanner

Capitolul VI

STABILIZARE POLIMERI

Scanned with OKEN Scanner

STABILITATEA TERMOOXIDATIVĂ A CAUCIUCULUI POLIIZOPRENIC MODIFICAT CU NITROZO-DERIVAȚI*)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, ELENA GABRIELA BADEA,
E. BUZDUGAN, V. GRUBER, ALEXANDRA CIUPIȚOIU,
VIORICA BOZGAN

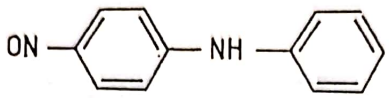
După cum se cunoaște, în industria de anvelope se manifestă tendința de creștere a ponderii anvelopelor de construcție radială. Particularitățile tehnologice de confecționare ale acestui tip de anvelope impun ca amestecul crud în faza de confecție să posede o rezistență la rupere mai ridicată în vederea evitării unor fenomene nedorite, ca ruperea amestecului sau dezlipirea sa de pe cord. Din păcate cauciucul *cis*-1,4-poliizoprenic sintetic spre deosebire de cel natural nu conferă amestecurilor crude valorile necesare ale rezistenței la care fenomenele sus menționate să nu aibă loc, ceea ce împiedică înlocuirea într-o proporție mai mare a cauciucului natural în confecționarea acestui tip de anvelope. Acest neajuns poate fi înlăturat prin modificarea cauciucului poliizoprenic sintetic prin reacții polimer-analoage obținîndu-se astfel un poliizopren modificat cu rezistența în stare crudă de ~ 8 kgf·cm^{-2} față de 0 kgf·cm^{-2} a cauciucului poliizoprenic ca atare și respectiv $14 \div 17$ kgf·cm^{-2} a cauciucului natural. Din variantele posibile s-a optat pentru modificarea cauciucului poliizoprenic în soluție cu nitrozo-derivați.

Din punct de vedere chimic, modificarea cauciucului poliizoprenic cu nitrozo-derivați de tipul *p*-nitrozodifenilaminei (PNDFA) și *p*-nitrozodifenilhidroxilaminei (PNDFHA) (formulele de la 464) duce la grefarea pe catena polimeră a unor structuri aminice asemănătoare cu aceea a stabilizatorilor aminici utilizați pe scară largă în stabilizarea post-sinteză și în prelucrarea cauciucului poliizoprenic. Ca urmare, este de așteptat ca poliizoprenul modificat să posede o rezistență mai mare față de agenții de destrucție (în special destrucția termooxidativă) comparativ cu poliizoprenul nestabilizat.

*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 29—30 ianuarie 1982.

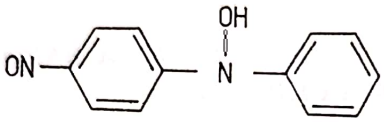
Scanned with OKEN Scanner

Scopul prezentei lucrări este de a evidenţia stabilitatea termooxidativă a cauciucului poliizoprenic modificat cu nitrozo-derivaţii sus-menţionaţi în concentraţii care conduc la amestecuri crude cu rezistenţă la rupere ridicată.



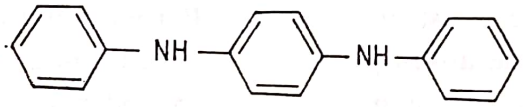
PNDFA

p-Nitrozodifenilamină



PNDFHA

p-Nitrozodifenilhidroxilamină



DPPD

Difenil-*p*-fenilendiamină

Stabilitatea termooxidativă a cauciucului poliizoprenic s-a evaluat cu ajutorul perioadei de inducţie la oxidare ($\tau_{130°C}$) obţinută din curbele de absorbţie izotermă a oxigenului de către mostrele de poliizopren şi a energiei de activare, respectiv a temperaturii de începere a destrucţiei termooxidative. Izotermele de absorbţie a oxigenului au fost obţinute pe un aparat care se bazează pe tehnica volumetrică [1], iar energiile de activare şi temperaturile de începere a procesului de destrucţie termooxidativă au fost calculate prin metoda Kissinger [2] din curbele DSC obţinute la vitezele de încălzire de 2; 5; 10 °C/min, pe un analizor termic 990 Du Pont cu celulă DSC.

În figura 1 sînt prezentate curbele de absorbţie a oxigenului de către poliizoprenul modificat la temperatura de 130 °C, definind perioada de inducţie la oxidare timpul după care proba supusă termooxidării absoarbe o cantitate de oxigen egală cu 10^{-5} mol $O_2 \cdot g^{-1}$. În figura 2 sînt date curbele DSC pentru cauciuc poliizoprenic modificat şi nemodificat obţinute la o viteză de încălzire de 5 °C/min (pentru exemplificare).

În tabelul 1 sînt date rezultatele privind stabilitatea termooxidativă a poliizoprenului modificat cu PNDFA şi PNDFHA, comparativ cu poliizoprenul nemodificat şi nestabilizat.

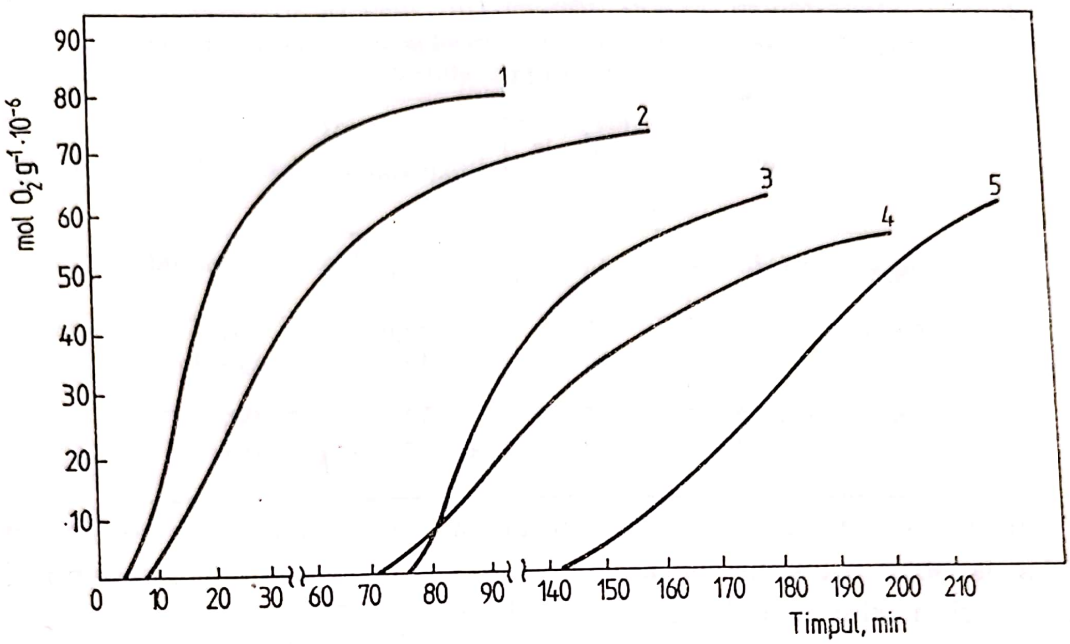


Fig. 1. — Curbele de absorbţie izotermă a oxigenului la 130°C pentru: *1* — PI nestabilizat; *2* — PI cu PNDFHA 0,09%; *3* — PI cu PNDFHA 0,3%; *4* — PI cu PNDFA 0,09%; *5* — PI cu PNDFA 0,3%.

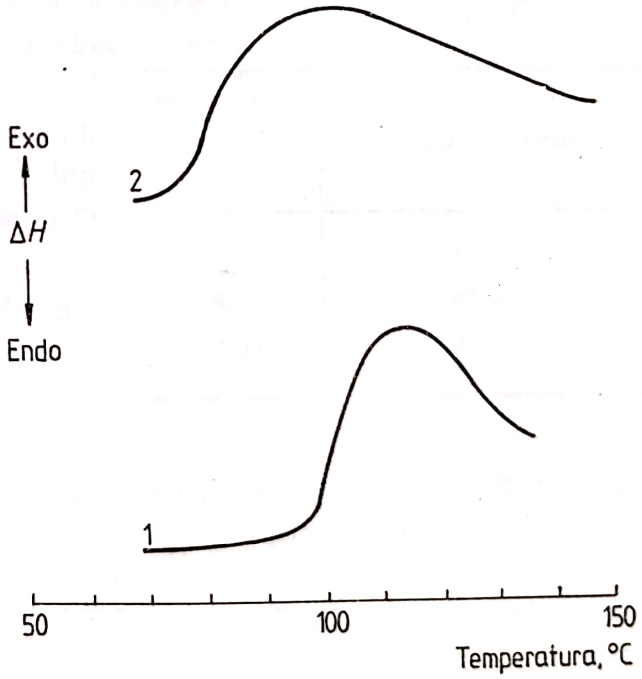


Fig. 2.—Curbele DSC pentru: *1* — PI cu 0,26% PNDFA; *2* — PI nemodificat şi nestabilizat.

Analizînd rezultatele din tabelul 1 rezultă că atît poliizoprenul modificat cu PNDFA cît şi cu PNDFHA este mai stabil la destrucţia termooxidativă decît cel nemodificat şi nestabilizat, PNDFA conferind o stabilitate mai mare.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Stabilitatea termooxidativă a cauciucului poliizoprenic în funcţie de modificatorul utilizat

Modificator		Perioada de inducţie la oxidare $\tau_{130°C}$, min	E_a, kcal·mol^{-1}	T_{ox}, °C
Fără		10	12,0	166
PNDFA	0,09%	85	14,0	191
	0,26%	160	15,5	199
PNDFHA	0,09%	15	12,9	186
	0,30%	80	14,8	193

Tabelul 2 evidenţiază că la concentraţii aproximativ egale, modificatorii utilizaţi duc la obţinerea unui cauciuc poliizoprenic cu o stabilitate termooxidativă mai mică decît a celui nemodificat dar stabilizat cu DPPD la concentraţii prevăzute de standardele în vigoare. Acest fapt impune stabilizarea suplimentară a cauciucului poliizoprenic modificat, rezultatele obţinute fiind prezentate în tabelul 3. După cum se observă, adaosul de antioxidanţi clasici duce la creşterea stabilităţii termooxidative a cauciucului poliizoprenic modificat, comparabilă cu cea a poliizoprenului nemodificat dar stabilizat cu DPPD. O perioadă de inducţie de peste 600 min indică o stabilitate bună a cauciucului, iar din tabelul 3 se poate conchide că poliizoprenul modificat permite reducerea cantităţii de antioxidant mic-molecular cu aproximativ 30%.

Tabelul 2

Variaţia perioadei de inducţie la oxidare $\tau_{130°C}$ a poliizoprenului modificat cu PNDFA şi PNDFHA comparativ cu poliizoprenul stabilizat cu DPPD

Poliizopren cu		Perioada de inducţie la oxidare $\tau_{130°C}$, min
PNDFA	0,26%	160
PNDFHA	0,30%	80
DPPD	0,25%	> 600

S-a arătat că, în urma modificării rezultă grupări cu funcţie antioxidantă legate chimic de substratul polimeric, legare care exclude deci pierderile fizice de modificator, spre deosebire de antioxidanţii clasici mic-moleculari la care pierderile fizice (prin extracţie cu solvenţi, volatilizare) sînt importante. Pentru a pune în evidenţă acest fapt s-au determinat perioadele de inducţie la oxidare ale poliizoprenului modificat şi stabilizat cu DPPD supus extracţiei cu amestec azeotrop toluen-etanol (aparat Soxhlet, timp 2 ore). Rezultatele sînt prezentate în tabelul 4.

După cum era de aşteptat, în timp ce la poliizoprenul stabilizat cu DPPD micşorarea perioadei de inducţie şi deci a termostabilităţii este foarte marcantă,

Scanned with OKEN Scanner

la poliizoprenul modificat această variație este practic neînsemnată evidențiind că efectul stabilizator al modificatorului nu este alterat de condițiile energice ale operației de extracție. Acest ultim test recomandă utilizarea cauciucului poliizoprenic modificat în condițiile în care acesta vine în contact cu substanțe care sînt solvenți buni pentru antioxidanții mic-moleculari.

Tabelul 3

Influența adaosului de DPPD asupra termostabilității poliizoprenului modificat

Poliizopren cu	$\tau_{130°C}$, min	E_a, kcal·mol^{-1}	T_{ox}, °C
DPPD 0,25%	> 600	25,0	233
PNDFA 0,26%	160	15,5	199
PNDFA 0,26% + DPPD 0,16%	> 600	22,2	231
PNDFHA 0,30%	80	15,1	193
PNDFHA 0,32% + DPPD 0,20%	> 600	23,4	232

Tabelul 4

Efectul extracției cu amestec azeotropic toluen-etanol asupra termostabilității poliizoprenului modificat

Poliizopren cu	Perioada de inducție la oxidare $\tau_{130°C}$, min	
	înainte de extracție	după extracție
DPPD 0,25%	> 600	28
PNDFA 0,26%	160	150
PNDFA 0,26% + DPPD 0,16%	> 600	165
PNDFHA 0,30%	80	70
PNDFHA 0,32% + DPPD 0,20%	> 600	76

Pentru punerea în evidență a stabilității termice a poliizoprenului modificat cîteva probe au fost studiate prin DTA în paralel cu un poliizopren stabilizat cu DPPD.

Scanned with OKEN Scanner

Curbele DTA (fig. 3) obţinute pe un microanalizor DTA SETARAM confirmă concluziile stabilite anterior şi anume, că poliizoprenul modificat cu PNDFA prezintă o stabilitate mai mare la termooxidare decît cel modificat cu PNDFHA, ambele fiind mai stabile decît poliizoprenul nemodificat şi nestabilizat, dar prezintă o stabilitate termooxidativă mai redusă decît poliizoprenul stabilizat cu DPPD.

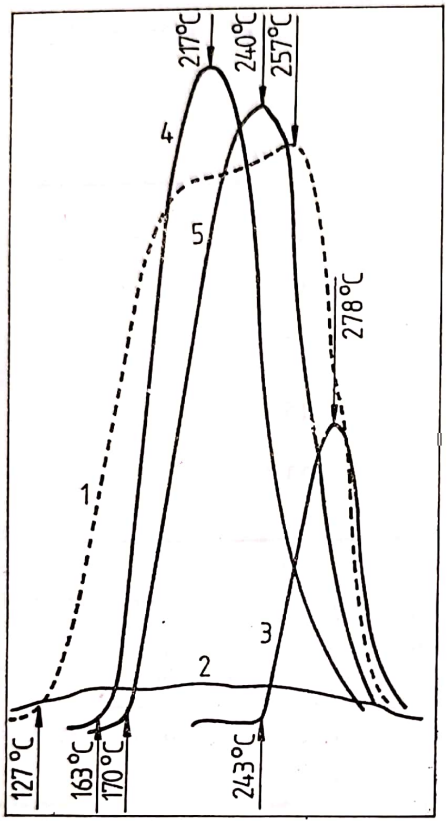


Fig. 3.— Curbe DTA pentru: *1* — PI nestabilizat, aer; *2* — PI nestabilizat, azot; *3* — PI cu 0,25% DPPD, aer; *4* — PI cu 0,3% PNDFHA, aer; *5* — PI cu 0,3% PNDFA, aer.

Studiul efectuat a pus în evidenţă următoarele:

Modificarea cauciucului poliizoprenic cu PNDFA şi PNDFHA conduce la un cauciuc cu stabilitate termooxidativă mai mare, fapt care permite reducerea concentraţiei de antioxidant necesară stabilizării post-sinteză a acestuia.

Faptul că grupările cu funcţie antioxidantă sînt legate chimic pe catena polimeră, permite utilizarea cauciucului poliizoprenic modificat în condiţiile în care acesta vine în contact cu solvenţi buni pentru antioxidanţii mic-moleculari.

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceauşescu, S. Bittman, E. G. Badea, Lucrare prezentată la a 5-a Conferinţă Naţională de Chimie Fizică, Bucureşti, sept. 1976.
2. H. G. Kissinger, *Analyt. Chem.*, **29**, *11*, 1702 (1957).

Scanned with OKEN Scanner

ASPECTE PRIVIND STABILIZAREA UNOR CAUCIUCURI DIENICE *)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU,
ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER,
E. BUZDUGAN, M. CHIPARĂ, VIORICA BOZGAN

Cauciucurile dienice sintetice, datorită nesaturării de pe catena principală și din ramificații, sînt susceptibile la acțiunea agenților degradanți. Acest fapt se reflectă în alterarea proprietăților acestor cauciucuri cu urmări nedorite pentru utilizările practice. În scopul întîrzierii acestui fenomen complex nedorit de degradare, cauciucurile sintetice sînt stabilizate post-sinteză cu diverși antioxidanți.

Eficacitatea unui antioxidant este rezultanta următorilor factori:

— activitatea intrinsecă antioxidantă, care este strict determinată de structura lui chimică. Astfel, în cazul antioxidanților fenolici prezența în moleculă a grupărilor respingătoare de electroni (exemplu metil, *t*-butil și metoxi) mărește activitatea antioxidantă în special cînd acestea sînt în pozițiile *orto* sau *para* și într-o măsură mai mică cînd sînt în pozițiile *meta*; grupările atrăgătoare de electroni (exemplu nitro, carboxi, halogen) micșorează activitatea antioxidantă; grupele alchil α-ramificate din poziția *orto* duc la o creștere considerabilă a activității antioxidante, în timp ce aceleași grupe în poziția *para* conduc la descreșterea acesteia;

— compatibilitatea și mobilitatea antioxidantului din substratul polimeric în care este introdus;

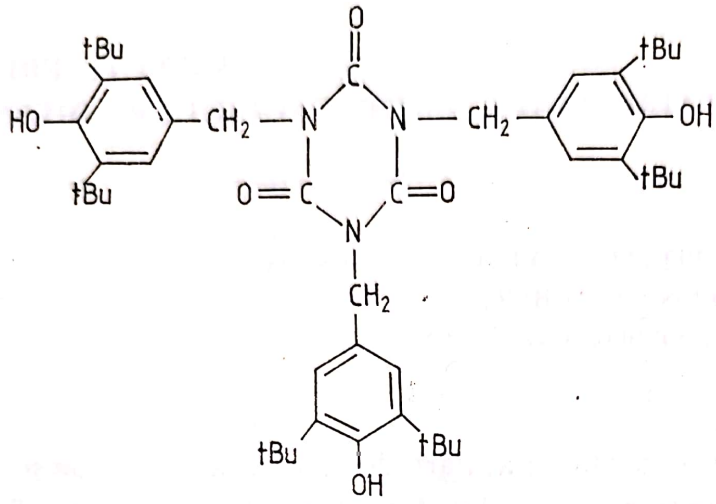
— viteza de pierdere a antioxidantului din substrat prin volatilizare, extracție etc. [1—3].

În funcție de condițiile la care este supus substratul polimeric respectiv, un același antioxidant poate avea eficacitate tehnologică diferită.

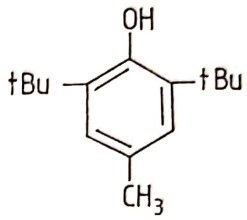
Scopul prezentei lucrări este de a estima eficacitatea antioxidantă a izocianuratului de tris(3,5-diterțbutil-4-hidroxibenzil) (VIXID 354) comparativ cu 2,6-di-

*) Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 septembrie 1981.

terțbutil-4-metil fenol (TOPANOL OC). Cei doi antioxidanți aparțin aceleiași clase chimice — fenoli împiedicați steric — acționează după același mecanism (întreruptători de lanț cinetic), diferind însă prin masa lor moleculară și deci prin toate proprietățile legate de aceasta cum ar fi: volatilitate, ușurință de migrare și extracție.



VIXID 354



TOPANOL OC

Pentru evaluarea eficacității antioxidanților s-au utilizat măsurarea absorbției de oxigen în condiții izoterme care permite determinarea perioadei de inducție la oxidare și variația unor parametri moleculari (viscozitate inerentă, gel) în condiții de îmbătrînire forțată.

S-au folosit următoarele materiale:

Vixid 354, produs obținut la scară pilot cu caracteristicile fizice prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Proprietățile fizice ale antioxidanților

Proprietate	Vixid 354	Topanol OC
Aspect	pulbere alb-gălbuie	cristale albe
Punct topire, °C	201—216	69—71
Masă moleculară	735	220
Solubilitate, g/100 g solvent la 25°C		
— benzen	9,97	40
— toluen	10,00	43
— etanol	1,58	26
— metanol	0,54	20
— i-propanol	0,36	20
— apă	0,002	insolubil

Topanol OC, produs din import.

Scanned with OKEN Scanner

Substratul polimeric, cauciucuri dienice (*cis*-1,4-poliizopren şi *cis*-1,4-polibutadienă) obţinute prin polimerizare în soluţie cu catalizatori Ziegler-Natta, atît în laborator cît şi la scară pilot.

Antioxidanţii (soluţie toluenică) s-au introdus în soluţia de polimer, în cantităţi variabile, după dezactivarea catalizatorului.

Măsurătorile de absorbţie de oxigen s-au efectuat în condiţii izoterme pe aparatul descris în lucrări anterioare [4].

Volatilitatea şi stabilitatea termică a antioxidanţilor s-au apreciat din măsurători termogravimetrice şi din variaţia în greutate după diverşi timpi de îmbătrînire în etuva cu circulaţie de aer la 100 °C.

Din curbele termogravimetrice ale celor doi antioxidanţi prezentate în figura 1 rezultă că Vixidul 354 este mult mai stabil decît Topanolul OC astfel că la 180 °C pierderile de Topanol OC sînt de 50% în timp ce pentru Vixid 354 sînt de numai 2,5%.

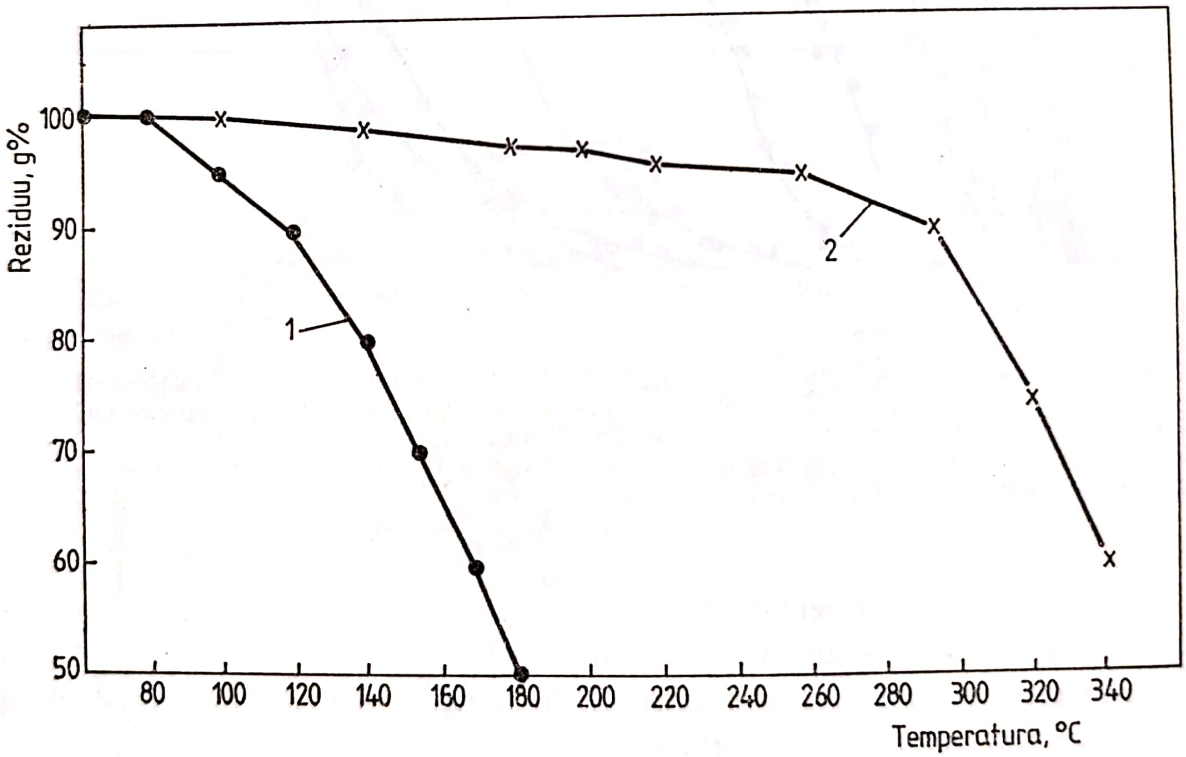


Fig. 1. — Curbe termogravimetrice pentru: *1* — Topanol OC; *2* — Vixid 354.

În figurile 2 şi 3 sînt reprezentate izotermele de absorbţie a oxigenului pentru cauciucul polibutadienic şi respectiv poliizoprenic stabilizate cu cele două tipuri de antioxidanţi în domeniul de concentraţie 0—1,8%. Forma curbelor de absorbţie este tipică proceselor autocatalitice (formă S). Pentru ambii polimeri se constată gruparea izotermelor în două familii, specifice Topanolului OC şi respectiv Vixi-

Scanned with OKEN Scanner

dului 354. Polimerii stabilizaţi cu Topanol OC au perioade de inducţie mai mici şi viteze de absorbţie de oxigen mult mai mari decît cei stabilizaţi cu Vixid 354.

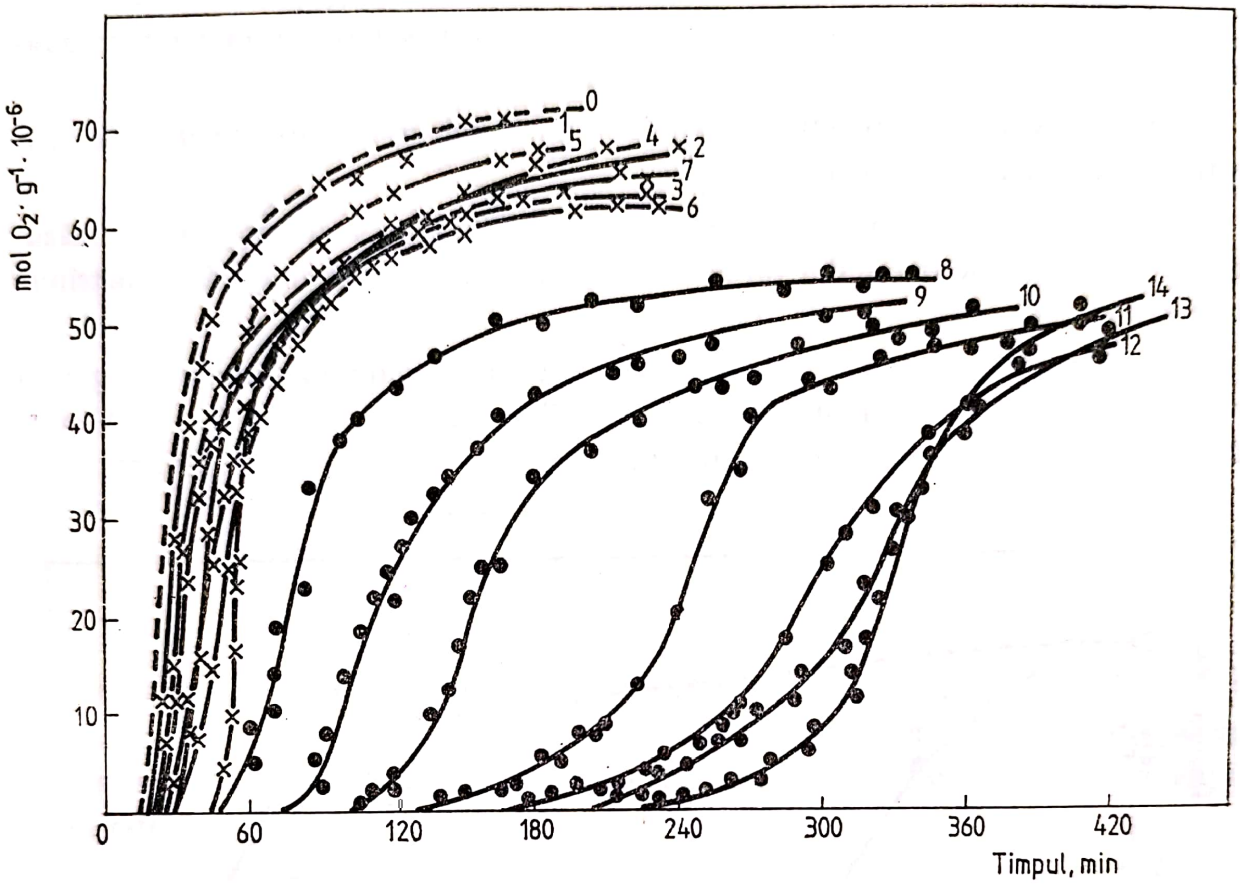


Fig. 2. — Izotermele de absorbţie a oxigenului la 130°C pentru: *0* — PB nestabilizată; *1* — PB cu Topanol OC 0,4%; *2* — PB cu Topanol OC 0,6%; *3* — PB cu Topanol OC 0,8%; *4* — PB cu Topanol OC 1,1%; *5* — PB cu Topanol OC 1,2%; *6* — PB cu Topanol OC 1,3%; *7* — PB cu Topanol OC 1,8%; *8* — PB cu Vixid 354 0,4%; *9* — PB cu Vixid 354 0,6%; *10* — PB cu Vixid 354 0,8%; *11* — PB cu Vixid 354 1,1%; *12* — PB cu Vixid 354 1,2%; *13* — PB cu Vixid 354 1,3%; *14* — PB cu Vixid 354 1,8%.

În figura 4 este prezentată variaţia perioadei de inducţie funcţie de concentraţia de antioxidant. Pentru ambii polimeri, perioadele de inducţie în cazul Vixidului 354 cresc cu creşterea concentraţiei, în timp ce pentru polimerii stabilizaţi cu Topanol OC variaţia este foarte mică.

De remarcat că valorile τ_{130} ale ambilor polimeri stabilizaţi cu Vixid 354, chiar la limita inferioară a domeniului de concentraţie explorat, sînt mai mari decît oricare dintre valorile τ_{130} ale polimerilor stabilizaţi cu Topanol OC.

Din variaţia perioadei de inducţie cu temperatura (fig. 5) s-au calculat energiile de activare E_τ [5], care pentru poliizoprenul stabilizat cu Vixid 354 este de 33 kcal·mol^{-1}, iar pentru cel stabilizat cu Topanol OC, de 22,5 kcal·mol^{-1}, comparativ cu 18 kcal·mol^{-1} pentru cauciucul nestabilizat.

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 2 sînt prezentate variaţiile în greutate ale polimerilor îmbătrîniţi în etuva cu circulaţie de aer la 100°C. Se observă că în cazul polimerilor stabilizaţi

Tabelul 2

Variaţia în greutate după diverşi timpi de îmbătrînire *)

Polimer		ΔG, % după timpii de îmbătrînire			
		2 ore	4 ore	6 ore	8 ore
Poliizopren	+Vixid 0,5%	−0,81	−0,77	−0,84	−0,78
	+Vixid 1,0%	−0,86	−1,09	−1,12	−1,24
	+Topanol 1,0%	−1,03	−0,97	+0,62	+0,92
Polibutadienă	+Vixid 0,5%	−0,54	−0,53	−0,55	−0,68
	+Vixid 1,0%	−1,04	−1,3	−1,65	−1,16
	+Topanol 1,0%	−0,95	−0,97	+0,22	+0,66

*) Temperatura de îmbătrînire 100°C.

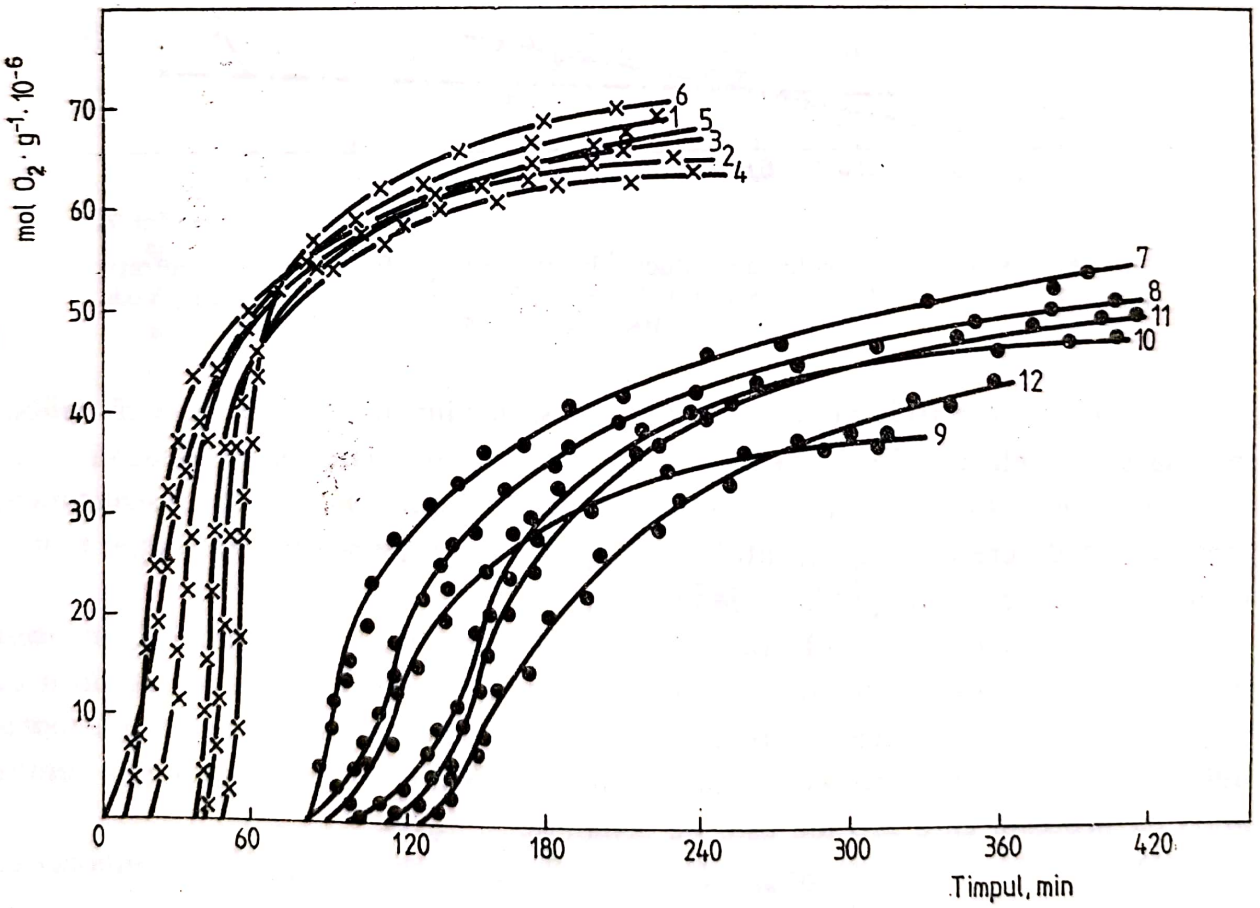


Fig. 3. — Izotermele de absorbţie a oxigenului la 130°C pentru : *1* — PI nestabilizat; *2* — PI cu Topanol OC 0,4%; *3* — PI cu Topanol OC 0,6%; *4* — PI cu Topanol OC 1%; *5* — PI cu Topanol OC 1,2%; *6* — PI cu Topanol OC 1,3%; *7* — PI cu 0,4% Vixid 354; *8* — PI cu 0,6% Vixid 354; *9* — PI cu 0,9% Vixid 354; *10* — PI cu 1,1% Vixid 354; *11* — PI cu 1,2% Vixid 354; *12*— PI cu 1,3% Vixid 354.

Scanned with OKEN Scanner

cu Vixid 354, la fiecare concentrație există o pierdere în greutate aproximativ constantă pe intervalul de timp studiat, în timp ce polimerii stabilizați cu Topanol OC, în primele 4 ore prezintă o pierdere în greutate după care are loc o creștere. Aceste

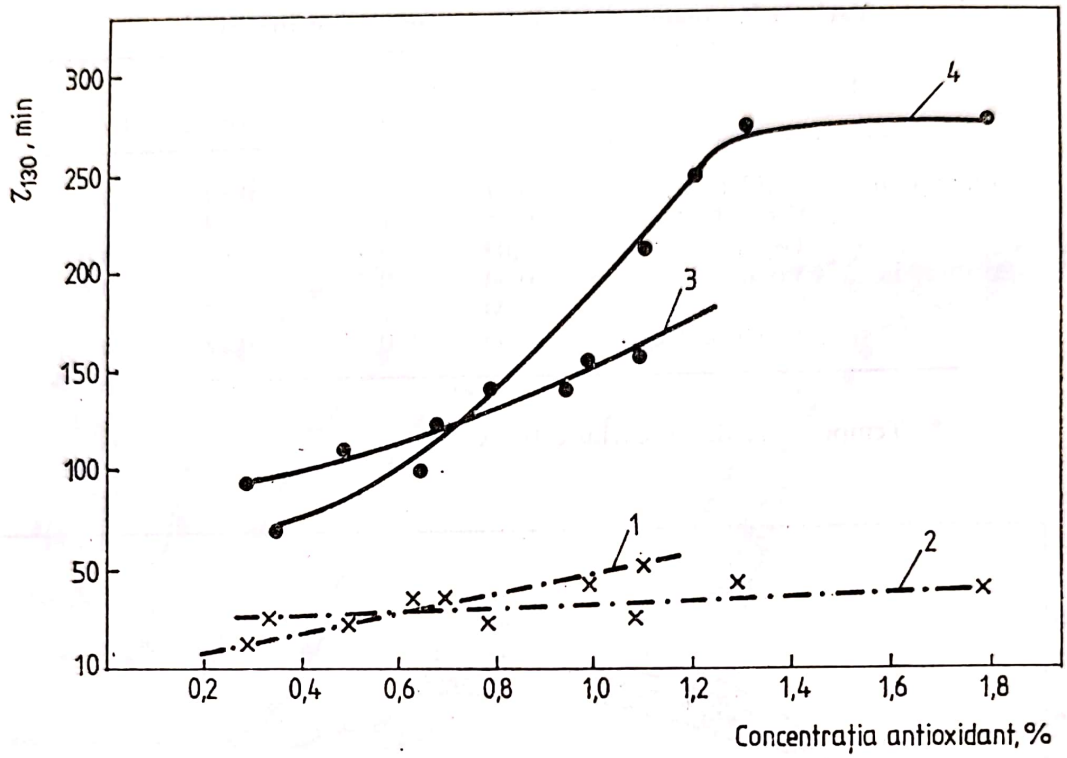


Fig. 4. — Variația perioadei de inducție la oxidare τ_{130} funcție de concentrația de antioxidant. *1* — PI + Topanol OC; *2* — PB+ Topanol OC; *3*— PI+Vixid 354; *4* — PB + Vixid 354.

oate corelate cu variațiile viscozității inerente și gelului (fig. 6 și 7) arată că polibutadiena stabilizată cu Vixid 354 nu suferă, practic, degradare termooxidativă în intervalul studiat, în timp ce aceea stabilizată cu Topanol OC suferă o structurare, fapt indicat de creșterea conținutului de gel, proces caracteristic destrucției termooxidative a cauciucului polibutadienic.

În ceea ce privește poliizoprenul, există degradare termooxidativă, în acest interval de timp, atît pentru cel stabilizat cu Vixid 354 cît și pentru cel stabilizat cu Topanol OC, cu mențiunea că procesul este mult mai pronunțat în cazul poliizoprenului stabilizat cu Topanol OC. Scăderea marcantă atît a viscozității cît și a gelului arată că procesul care are loc este de scindare.

Din datele prezentate se pot face următoarele aprecieri privind comportarea celor doi antioxidanți:

Vixidul 354 este un antioxidant mai eficient decît Topanolul OC, fapt reflectat în perioadele de inducție mai lungi și prin variațiile mai mici ale parametrilor moleculari ai polimerilor supuși degradării termooxidative, pentru ambele cauciucuri

Scanned with OKEN Scanner

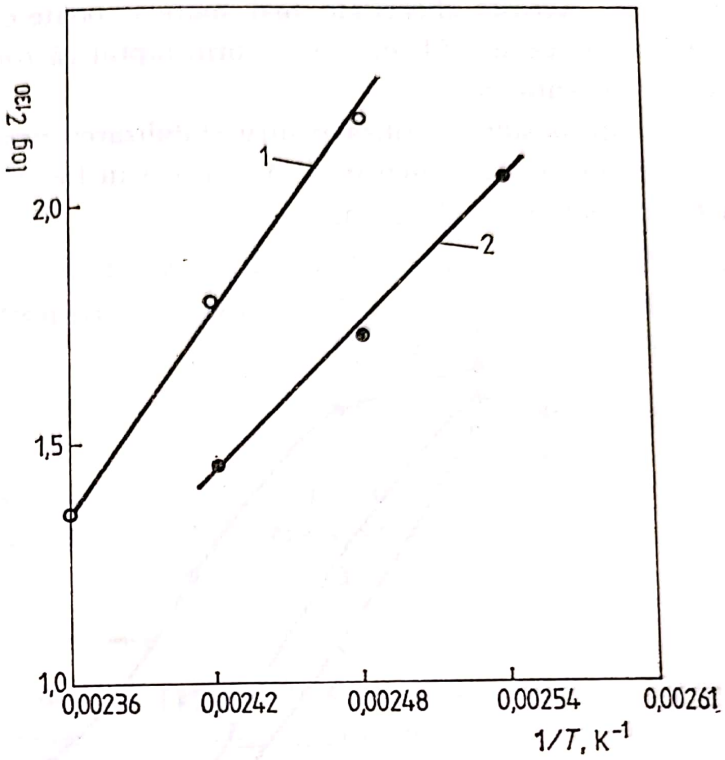


Fig. 5. — Variația log τ_{130} funcție de $1/T$ pentru: *1* — PI cu 1% Vixid 354; *2* — PI cu 1% Topanol OC.

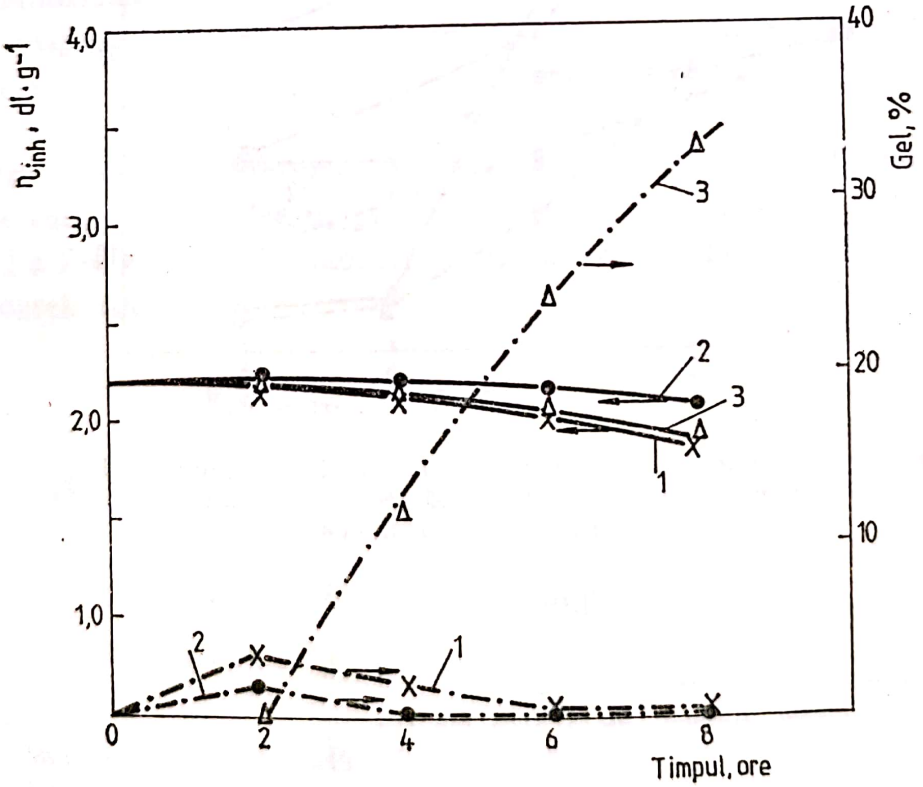


Fig. 6. — Variația viscozității inerente (——) și a conținutului de gel (— · —) pentru: *1* — PB cu 0,5% Vixid 354; *2* — PB cu 1% Vixid 354; *3* — PB cu 1% Topanol OC.

studiate. Această eficacitate mai mare se poate explica prin volatilitatea mult mai mică a Vixidului 354, precum şi prin faptul că toate cele trei grupe funcţionale au activitate antioxidantă.

Este posibil a utiliza pentru stabilizarea post-sinteză a celor două cauciucuri o concentraţie de numai 0,5% Vixid 354 în locul unei concentraţii de 1% Topanol OC folosită în mod curent.

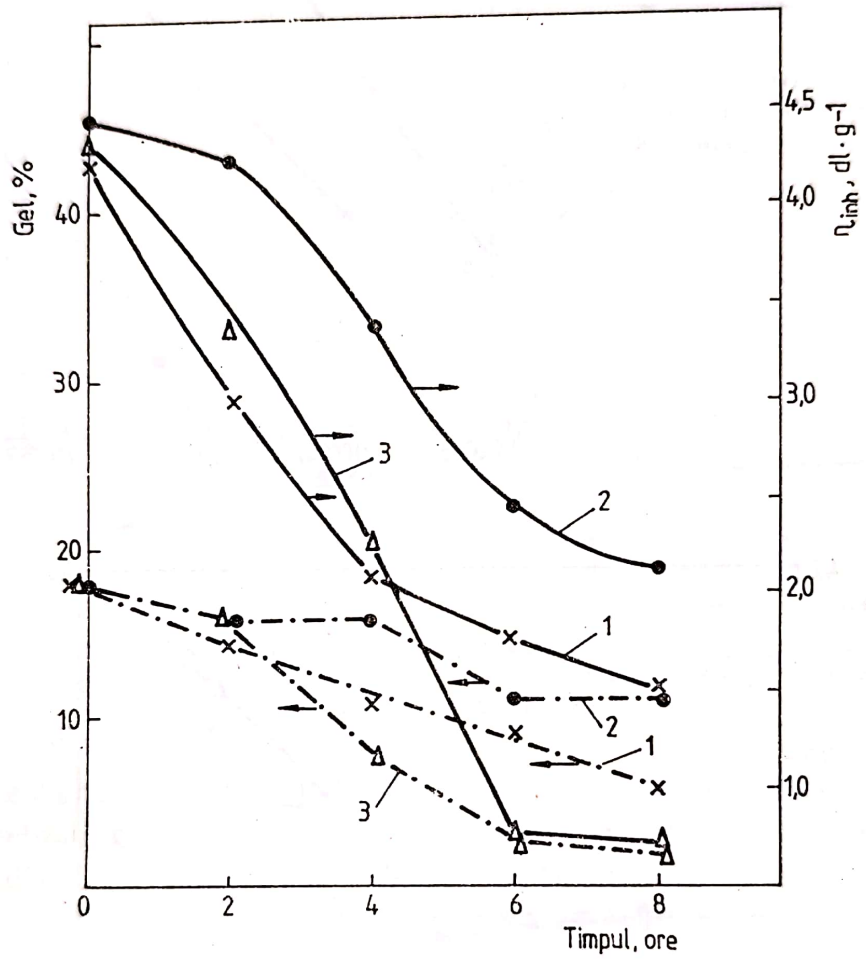


Fig. 7. — Variaţia viscozităţii inerente (——) şi a conţinutului de gel (— · —) pentru: *1* — PI cu 0,5% Vixid 354; *2* — PI cu 1% Vixid 354; *3* — PI cu 1% Topanol OC.

BIBLIOGRAFIE

1. G. Scott, *Chem. Ind.*, feb. 16, 271 (1963).
2. G. Scott, *Rubb. Chem. Technol.*, **44**, *5*, 1421 (1971).
3. G. Scott, „Atmosferic Oxidation and Antioxidants", Elsevier, Amsterdam, 1965.
4. E. Ceauşescu, S. Bittman, E. G. Badea, Lucrare prezentată la a 5-a Conferinţă Naţională de Chimie Fizică, Bucureşti, septembrie 1976.
5. L. Rosik, V. Svoboda, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **31**, *4*, 1513 (1966).

Scanned with OKEN Scanner

MODELAREA CINETICĂ A PROCESULUI DE OXIDARE IZOTERMĂ A POLIBUTADIENEI ȘI A POLIIZOPRENULUI INHIBATE CU VIXID 354 *)

ELENA CEAUȘESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU, ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER, E. BUZDUGAN, M. CHIPARĂ

În lucrare se prezintă un model cinetic al procesului de oxidare inhibată a polidienelor, în particular a polibutadienei și a poliizoprenului, la limita concentrațiilor mici de antioxidant. Pe baza modelului cinetic elaborat se determină viteza de consum a oxigenului în funcție de timpul de oxidare la temperatură constantă. Se remarcă acuratețea cu care modelul propus descrie cinetica de oxidare a polibutadienei și respectiv a poliizoprenului, inhibați cu Vixid.

Pentru interpretarea rezultatelor de absorbție izotermă a oxigenului de către pelicule de cauciucuri dienice în care s-au încorporat diverse concentrații de antioxidant [1] a fost elaborat un model cinetic. Acesta are la bază procesele descrise de următoarele ecuații:

$$RH + O_2 \xrightarrow{k_1} ROOH \tag{1}$$

$$2\ ROOH \xrightarrow{k_2} RO\cdot + RO_2\cdot + H_2O \tag{2}$$

$$RO\cdot + RH \xrightarrow{k_3} ROH + R\cdot \tag{3}$$

$$RO\cdot + AH \xrightarrow{k_4} ROH + A\cdot \tag{4}$$

$$R\cdot + AH \xrightarrow{k_5} RH + A\cdot \tag{5}$$

*) Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 septembrie 1981.

Scanned with OKEN Scanner

$$AH + O_2 \xrightarrow{k_6} AOOH \quad (6)$$

$$AOOH \xrightarrow{k_7} A^{\bullet} + HOO^{\bullet} \quad (7)$$

$$RH + HOO^{\bullet} \xrightarrow{k_8} R^{\bullet} + H_2O_2 \quad (8)$$

$$R^{\bullet} + O_2 \xrightarrow{k_9} RO_2^{\bullet} \quad (9)$$

$$RO_2^{\bullet} + RH \xrightarrow{k_{10}} ROOH + R^{\bullet} \quad (10)$$

$$RO_2^{\bullet} + AH \xrightarrow{k_{11}} ROOH + A^{\bullet} \quad (11)$$

$$A^{\bullet} + RH + 2\,O_2 \xrightarrow{k_{12}} AOOH + RO_2^{\bullet} \quad (12)$$

$$RO_2^{\bullet} + A^{\bullet} \xrightarrow{k_{13}} RO_2A \quad (13)$$

$$RO_2^{\bullet} + RO_2^{\bullet} \xrightarrow{k_{14}} 2\,RO_2 \quad (14)$$

$$R^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_{15}} 2\,R \quad (15)$$

$$A^{\bullet} + A^{\bullet} \xrightarrow{k_{16}} 2\,A \quad (16)$$

$$A^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_{17}} A{-}R \quad (17)$$

$$RO_2^{\bullet} + R^{\bullet} \xrightarrow{k_{18}} RO_2 - R \quad (18)$$

Deoarece oxidarea izotermă a peliculelor de cauciuc dienic a avut loc în exces de oxigen, concentrația de antioxidant introdus în probe fiind mică în raport cu concentrația legăturilor de tip RH, susceptibile de a forma hidroperoxizi, se pot neglija reacțiile specificate prin ecuațiile (15)—(18). În cazul inhibitorilor ideali, care nu manifestă proprietăți oxidante, reacțiile (6)—(8) și (12) se pot neglija. În această aproximație, vitezele de consum (respectiv generare) ale oxigenului, polimerului, inhibitorului și respectiv ale speciilor radicalice sînt definite prin expresiile:

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = k_1[RH][O_2] + k_9[R^{\bullet}][O_2], \quad (19)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$-\frac{d[RH]}{dt} = k_1[RH][O_2] + k_3[RO\cdot][RH] - k_5[AH][R\cdot] + k_{10}[RH][RO_2\cdot], \quad (20)$$

$$-\frac{d[AH]}{dt} = k_4[RH][RO\cdot] + k_5[AH][R\cdot] + k_{11}[AH][RO_2\cdot], \quad (21)$$

$$\frac{d[RO_2\cdot]}{dt} = k_2[ROOH]^2 + k_9[R\cdot][O_2] - k_{10}[RO_2\cdot][RH] - k_{11}[RO_2\cdot][AH] - k_{13}[RO_2\cdot][A\cdot] - k_{14}[RO_2\cdot]^2, \quad (22)$$

$$\frac{d[RO\cdot]}{dt} = k_2[ROOH]^2 - k_3[RO\cdot][RH] - k_4[RO\cdot][RH], \quad (23)$$

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_3[RO\cdot][RH] - k_5[R\cdot][AH] - k_9[R\cdot][O_2] + k_{10}[RO_2\cdot][RH], \quad (24)$$

$$\frac{d[A\cdot]}{dt} = k_4[RO\cdot][AH] + k_5[R\cdot][AH] + k_{11}[RO_2\cdot][AH] - k_{13}[A\cdot][RO_2\cdot]. \quad (25)$$

Rezolvarea acestui sistem de 7 ecuaţii diferenţiale neliniare şi neomogene este deosebit de dificilă. Pentru simplificarea calculelor se foloseşte metoda stării cvasistaţionare. În acord cu [2], [3] se aplică metoda stării cvasistaţionare radicalilor [R·], [RO·], [RO_2·] şi [A·], ceea ce revine la a impune condiţia:

$$d[RO_2\cdot]/dt = d[RO\cdot]/dt = d[R\cdot]/dt = d[A\cdot]/dt = 0. \quad (26)$$

Scopul acestei metode aproximative este de a simplifica calculele, prin înlocuirea sistemului de ecuaţii diferenţiale (22)—(25) cu următorul sistem de ecuaţii algebrice:

$$k_1^*[RH][O_2] + k_9[R\cdot][O_2] - k_{10}[RO_2\cdot][RH] - k_{11}[RO_2\cdot][AH] - k_{13}[RO_2\cdot][A\cdot] - k_{14}[RO_2\cdot]^2 = 0, \quad (27)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$k_3[RO\cdot][RH] - k_5[R\cdot][AH] - k_9[R\cdot][O_2] + k_{10}[RO_2\cdot][RH] = 0, \quad (28)$$

$$k_4[RO\cdot][AH] + k_5[R\cdot][AH] + k_{11}[RO_2\cdot][AH] - k_{13}[A\cdot][RO_2\cdot] = 0, \quad (29)$$

$$k_1^*[RH][O_2] - k_3[RO\cdot][RH] - k_4[RO\cdot][AH] = 0, \quad (30)$$

unde, s-a făcut notaţia:

$$k_2[ROOH]^2 = k_1^*[RH][O_2], \quad (31)$$

cu

$$k_1^* = f(k_1, k_2) \quad (32)$$

Avantajul metodei stării staţionare este evident; sistemul de ecuaţii (27)—(30) se rezolvă mult mai uşor decît sistemul de ecuaţii diferenţiale (22)—(25).

Introducînd (30) în (28) şi (29) se elimină [RO·], obţinîndu-se:

$$k_1^*[RH][O_2] + k_9[R\cdot][O_2] - k_{10}[RO_2\cdot][RH] - k_{11}[RO_2\cdot][AH] - \\ - k_{14}[RO_2\cdot]^2 - k_{13}[RO_2\cdot][A\cdot] = 0, \quad (33)$$

$$k_1^* k_4[AH][RH][O_2] + (k_3[RH] + k_4[AH])(k_5[AH][R\cdot] + \\ + k_{11}[AH][RO_2\cdot] - k_{13}[A\cdot][RO_2\cdot]) = 0, \quad (34)$$

$$k_1^* k_3[RH]^2[O_2] + (k_3[RH] + k_4[AH])(k_{10}[RH][RO_2\cdot] - \\ - k_9[R\cdot][O_2] - k_5[R\cdot][AH]) = 0. \quad (35)$$

Din ecuaţia (35) se obţine

$$[RO_2\cdot] = \frac{(k_9[O_2] + k_5[AH])(k_3[RH] + k_4[AH])[R\cdot] - k_1^* k_3[RH]^2[O_2]}{k_{10}(k_3[RH] + k_4[AH])[RH]}. \quad (36)$$

Înmulţind ecuaţia (27) cu $-(k_3[RH] + k_4[AH])$ şi adunînd expresia obţinută cu ecuaţia (34), rezultă:

$$k_{14}(k_3[RH] + k_4[AH])[RO_2\cdot]^2 + (k_3[RH] + k_4[AH])(k_{10}[RH] + \\ + 2k_{11}[AH])[RO_2\cdot] - [R\cdot](k_3[RH] + k_4[AH])(k_9[O_2] - \\ - k_5[AH]) - k_1^* k_3[RH]^2[O_2] = 0. \quad (37)$$

Scanned with OKEN Scanner

Avînd în vedere expresia (36), ecuația (37) devine:

$$k_{14}(k_3[RH] + k_4[AH])^2(k_9[O_2] + k_5[AH])^2[R\bullet]^2 +$$

$$+ 2\{k_{10}(k_3[RH] + k_4[AH])(k_9[O_2] + k_5[AH])(k_{10}[RH] +$$

$$+ k_{11}[AH])[RH] - [RH]^2[O_2][k_9k_{10}^2(k_3[RH] + k_4[AH]) +$$

$$+ k_1^*k_3k_{14}(k_9[O_2] + k_5[AH])](k_3[RH] + k_4[AH])\}[R\bullet] +$$

$$+ k_1^*k_3[k_1^*k_3k_{14}[O_2][RH] - 2k_{10}(k_3[RH] + k_4[AH])(k_{10}[RH] +$$

$$+ k_{11}[AH])][O_2][RH]^3 = 0. \qquad (38)$$

În cazul concentrațiilor foarte mici de inhibitor și al excesului de oxigen, se poate considera că:

$$[AH] \ll [RH];\ k_9 > k_5;\ [O_2] \gg [AH]. \qquad (39)$$

Prin urmare

$$k_3[RH] \gg k_4[AH];\quad k_9[O_2] \gg k_5[AH]. \qquad (40)$$

În concluzie, termenii în $k_4[AH]$ și respectiv în $k_5[AH]$ se pot neglija în raport cu termenii $k_3[RH]$ și respectiv $k_9[O_2]$. Una dintre condițiile necesare pentru ca ecuația de gradul doi în $[R\bullet]$ să admită soluții pozitive este consistentă cu neglijarea termenului liber în ecuația (38). În această aproximație, soluția ecuației (38) este:

$$[R\bullet] = 2\,\frac{k_1^*k_3k_{14}[O_2][RH] - k_{10}k_{11}(k_3[RH] + k_4[AH])[AH]}{k_{14}(k_3[RH] + k_4[AH])(k_9[O_2] + k_5[AH])}[RH] \qquad (41)$$

sau,

$$[R\bullet] = 2(k_1^*/k_9)[RH] - 2\,\frac{k_{10}k_{11}}{k_9k_{14}}\,\frac{[AH][RH]}{[O_2]}. \qquad (42)$$

Din ecuațiile (36), (40) și (42) rezultă:

$$[RO_2\bullet] = (k_1^*/k_{10})[O_2] - 2(k_{11}/k_{14})[AH]. \qquad (43)$$

Scanned with OKEN Scanner

Introducînd expresiile (42) și (43) în ecuațiile (19) și (20) se obține:

$$-\frac{d[RH]}{dt} = (k_1 + 2k_1^*)[RH][O_2] - 2((k_1^* k_5/k_9) - (k_{10}k_{11}/k_{14}))[RH][AH] + \\ + 2(k_5 k_{10} k_{11}/k_9 k_{14})\frac{[AH]^2}{[O_2]}[RH] \tag{44}$$

$$-\frac{d[O_2]}{dt} = (k_1 + 2k_1^*)([O_2][RH]) - 2(k_{10}k_{11}/k_{14})[AH][RH]. \tag{45}$$

Deoarece concentrația de inhibitor este foarte mică, oxidarea avînd loc în exces de oxigen, termenul $[AH]^2[RH][O_2]^{-1}$ este neglijabil în expresia (44). Se poate presupune că, în condițiile experimentale menționate, viteza de consum a antioxidantului este diferită de zero doar în prima etapă a procesului de oxidare, deci atunci cînd viteza de consum a oxigenului nu este foarte mare. Ca urmare:

$$[AH] = [\widetilde{AH}] = \text{const.} \tag{46}$$

În consecință, pentru a determina viteza de consum a oxigenului, va trebui rezolvat următorul sistem de ecuații diferențiale:

$$-\frac{d[RH]}{dt} = (k_1 + 2k_1^*)[RH][O_2] - 2\left(\frac{k_1^* k_5}{k_9} + \frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}\right)[RH][\widetilde{AH}], \tag{47}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = (k_1 + 2k_1^*)[RH][O_2] - 2\frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}[RH][\widetilde{AH}]. \tag{48}$$

Pentru a rezolva acest sistem de ecuații diferențiale se derivează ecuația (48) în raport cu timpul:

$$-\frac{d^2[O_2]}{dt^2} = (k_1 + 2k_1^*)[RH]\frac{d[O_2]}{dt} + (k_1 + 2k_1^*)[O_2]\frac{d[RH]}{dt} - \\ - 2\frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}[\widetilde{AH}]\frac{d[RH]}{dt}. \tag{49}$$

Se introduce d[RH]/dt din ecuaţia (47) în expresia (49),

$$-\frac{d^2[O_2]}{dt^2} = (k_1 + 2k_1^*)[RH]\frac{d[O_2]}{dt} - \Big((k_1 + 2k_1^*)[O_2] -$$

$$- 2\frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}[\widetilde{AH}]\Big)\Big((k_1 + 2k_1^*)[O_2] - 2\Big(\frac{k_1^*k_5}{k_9} + \frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}\Big)[\widetilde{AH}]\Big)[RH]. \quad (50)$$

Se explicitează [RH] din ecuaţia (48), introducîndu-se în (50):

$$-(k_1 + 2k_1^*)[O_2] - 2\frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}[\widetilde{AH}]\frac{d^2[O_2]}{dt^2} + (k_1 + 2k_1^*)\Big(\frac{d[O_2]}{dt}\Big)^2 -$$

$$-\Big((k_1 + 2k_1^*)[O_2] - 2\frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}[\widetilde{AH}]\Big)\Big((k_1 + 2k_1^*)[O_2] -$$

$$- 2\Big(\frac{k_1^*k_5}{k_9} + \frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}\Big)[\widetilde{AH}]\Big)\frac{d[O_2]}{dt} = 0. \quad (51)$$

Se face schimbarea de funcţie:

$$d[O_2]/dt = v([O_2]), \quad (52)$$

de unde

$$\frac{d^2[O_2]}{dt^2} = v([O_2])\frac{dv([O_2])}{d[O_2]}. \quad (53)$$

Introducînd expresiile (52) şi (53) în ecuaţia (51), dacă $v([O_2]) \neq 0$, rezultă:

$$\Big((k_1 + 2k_1^*)[O_2] - 2\frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}[\widetilde{AH}]\Big)dv)[O_2]) + \Big((k_1 + 2k_1^*)[O_2] -$$

$$- 2\frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}[\widetilde{AH}]\Big)\Big((k_1 + 2k_1^*)[O_2] - 2\Big(\frac{k_1^*k_5}{k_9} + \frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}\Big)[\widetilde{AH}]\Big) -$$

$$-(k_1 + 2k_{11}^*)v([O_2])\,d[O_2] = 0. \quad (54)$$

Ecuaţia (54) nu este o diferenţială totală exactă [4,5]. Prin analogie cu metoda „eigenzeit" [6], se presupune, pentru simplificare, că v şi $[O_2]$ sînt variabile inde-

Scanned with OKEN Scanner

pendente, caz în care ecuația (54) se poate transforma într-o diferențială totală exactă, prin înmulțirea cu un factor integrand, funcție de O_2:

$$\mu([O_2]) = \left((k_1 + 2k_1^*)\,[O_2] - 2\,\frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}\,[AH]\right)^{-2}. \tag{55}$$

Din (54) și (55) rezultă următoarea diferențială totală exactă:

$$\frac{dv([O_2])}{(k_1 + 2k_1^*)\,[O_2] - 2\,\dfrac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}\,[\widetilde{AH}]} + \frac{(k_1 + 2k_1^*)[O_2] - 2\left(\dfrac{k_1^*k_5}{k_9} + \dfrac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}\right)[\widetilde{AH}]}{(k_1 + 2k_1^*)[O_2] - 2\,\dfrac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}\,[\widetilde{AH}]} -$$

$$- \frac{(k_1 + 2k_1^*)\,v([O_2])}{((k_1 + 2k_1^*)\,[O_2] - 2(k_{10}k_{11}/k_{14})\,[\widetilde{AH}])^2}. \tag{56}$$

Integrînd ecuația (56) se obține:

$$v([O_2]) = -\{(k_1 + 2k_1^*)\,[O_2]^2 - (c_0(k_1 + 2k_1^*) -$$

$$- (k_{10}k_{11}/k_{14})\,[AH]\widetilde{)}\,[O_2] + [AH]\widetilde{c_0}\,(k_{10}k_{11}/k_{14})\} = d[O_2]/dt. \tag{57}$$

unde s-a neglijat un termen care conținea $2((k_1^*k_5)/k_9(k_1 + 2k_1^*))\,[\widetilde{AH}]\ldots$, iar c_0 este o constantă de integrare. Ecuația (57) se poate rezolva prin metoda separării variabilelor,

$$\frac{d[O_2]}{([O_2] + c_0)\left((k_1 + 2k_1^*)\,[O_2] - \dfrac{k_{10}k_{11}}{k_{14}}\,[\widetilde{AH}]\right)} = -\,dt. \tag{58}$$

Soluția ecuației (58) este de forma:

$$[O_2] = b_0\,\frac{\exp h_0t - 1}{b_0d_0 + \exp h_0t}, \tag{59}$$

unde

$$b_0 = \frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}(k_1 + 2k_1^*)}\,[\widetilde{AH}],\quad d_0 = 1/c_0,$$

$$h_0 = (k_1 + 2k_1^*)\left(c_0 + \frac{k_{10}k_{11}}{k_{14}(k_1 + 2k_1^*)}\,[\widetilde{AH}]\right). \tag{60}$$

Scanned with OKEN Scanner

Ecuaţiile (60) nu permit evaluarea constantelor de reacţie. Cu toate acestea se pot defini două constante de reacţie „complexe", asociate reacţiei de iniţiere (K_i) şi unei reacţii aparente de propagare (K_P^a). Expresiile celor două constante sînt:

$$K_i = h_0/(b_0 + 1/d_0); \quad K_P^a = h_0 b_0/(b_0 + 1/d_0)\,[\widetilde{AH}]^{-1}. \tag{61}$$

Se observă că reacţiei de propagare îi este asociată constanta complexă de propagare K_P^a, care depinde de $[\widetilde{AH}]$. Pentru ca această constantă să fie independentă de concentraţia de inhibitor, iar perioadele de inflexiune ale familiei de curbe (59) să depindă de concentraţia iniţială de inhibitor, este necesar ca $[\widetilde{AH}]$ să fie o funcţie de concentraţia iniţială de inhibitor. Datele experimentale sugerează că $[\widetilde{AH}]$ (concentraţia staţionară de inhibitor) este o fracţie (aceeaşi pentru diversele concentraţii iniţiale de inhibitor), din concentraţia iniţială de inhibitor. Acest rezultat este concordant cu ipotezele modelului. Presupunînd, într-o aproximaţie mai bună, că reacţia de dispariţie a inhibitorului este de ordinul întîi în timp, atunci viteza de dispariţie a inhibitorului este mare doar în primele etape ale procesului de oxidare, eroarea în estimarea ordinului de mărime al constantei K_P^a fiind mică. Constanta de iniţiere este practic independentă de concentraţia de inhibitor, justificînd modelul cinetic. Pentru exemplificare, se dau valorile constantei complexe de iniţiere K_i, în cazul oxidării inhibate a polibutadienei cu diverse concentraţii de Vixid:

Concentraţia de antioxidant	K_i (mol^{-1} · min^{-1})
0,35	1
0,60	1
0,85	1
1,10	0,85
1,20	0,65
1,30	0,80
1,80	0,60

Ecuaţia (59) defineşte o familie de curbe teoretice, deduse pe baza modelului cinetic prezentat în această lucrare. Modelul propus descrie procesul de oxidare izotermă a poliizoprenului şi a polibutadienei inhibate cu Vixid. Din această familie de curbe se aleg prin fitare acele curbe pentru care corespondenţa dintre rezultatele experimentale şi previziunile teoretice este cea mai bună, validîndu-se astfel

Scanned with OKEN Scanner

şi modelarea teoretică. Aceste curbe vor fi numite curbe teoretice, permiţînd evaluarea celor două constante complexe de reacţie în funcţie de parametrul concentraţie staţionară (iniţială) de inhibitor.

În figurile 1—4 sînt reprezentate grafic rezultatele experimentale de oxidare izotermă, într-o diagramă în care se reprezintă oxigenul consumat în funcţie de timp, în comparaţie cu curbele teoretice. Figurile 1*a* şi 2 corespund polibutadienei în care s-a încorporat Vixid iar figurile 3*a* şi 4, poliizoprenului în care s-a încorporat Vixid în diverse concentraţii. Se observă că rezultatele teoretice sînt în concordanţă cu datele experimentale. Deviaţiile care apar la timpi mici de oxidare se datoresc în special limitărilor de model.

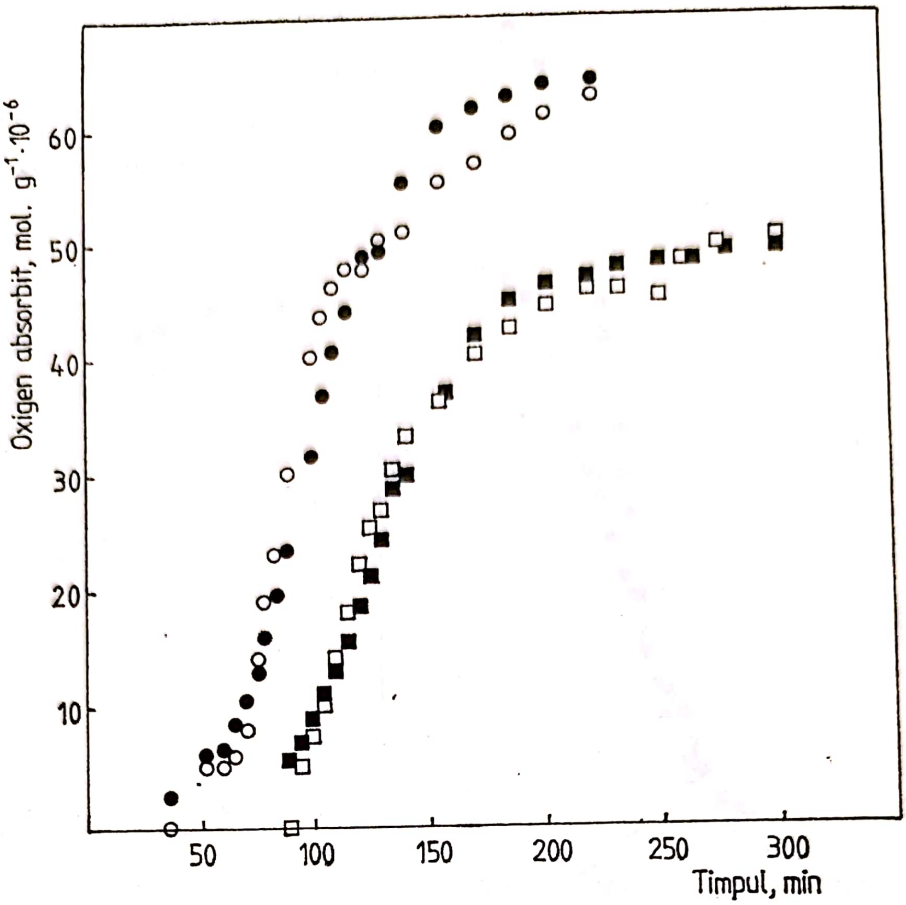
În figurile 5 şi 6 se reprezintă dependenţa perioadei de inflexiune de concentraţia de inhibitor încorporat în polibutadienă, respectiv în poliizopren (valori teoretice). Se remarcă dependenţa cvasiliniară a perioadei de inflexiune de concentraţia de inhibitor pentru tot domeniul de concentraţii investigat. Dependenţa de concentraţia de Vixid a perioadelor de inflexiune a familiei de curbe (59), folosind parametrii determinaţi prin fitare, este analogă cu dependenţa de concentraţia de inhibitor a perioadelor de inducţie (τ_{130}), pentru aceleaşi probe ([1], fig. 5). Acest fapt sugerează o corelaţie (posibil liniară) între perioadele de inducţie şi cele de inflexiune, estimate pe baza modelului prezentat.

Valorile teoretice, precum şi fitarea curbelor (59) au fost realizate cu ajutorul unui microcomputer SINCLAIR ZX 81, programabil în BASIC.

În cazul concentraţiilor mici de antioxidanţi ideali (care nu manifestă proprietăţi oxidante), a fost elaborat un model cinetic care descrie oxidarea izotermă a polibutadienei şi respectiv a poliizoprenului în care s-a încorporat Vixid, în diverse concentraţii. Modelul sugerează că dependenţa cantităţii de oxigen consumată de timpul de oxidare izotermă este descrisă de o curbă de tip S. Concordanţa dintre rezultatele experimentale şi previziunile teoretice este bună. S-a evidenţiat o dependenţă liniară a perioadelor de inflexiune de concentraţia de antioxidant, sugerîndu-se proporţionalitatea perioadelor de inducţie cu cele de inflexiune. S-a evaluat o constantă complexă de iniţiere, K_i, evidenţiindu-se că aceasta este practic independentă de concentraţia de antioxidant.

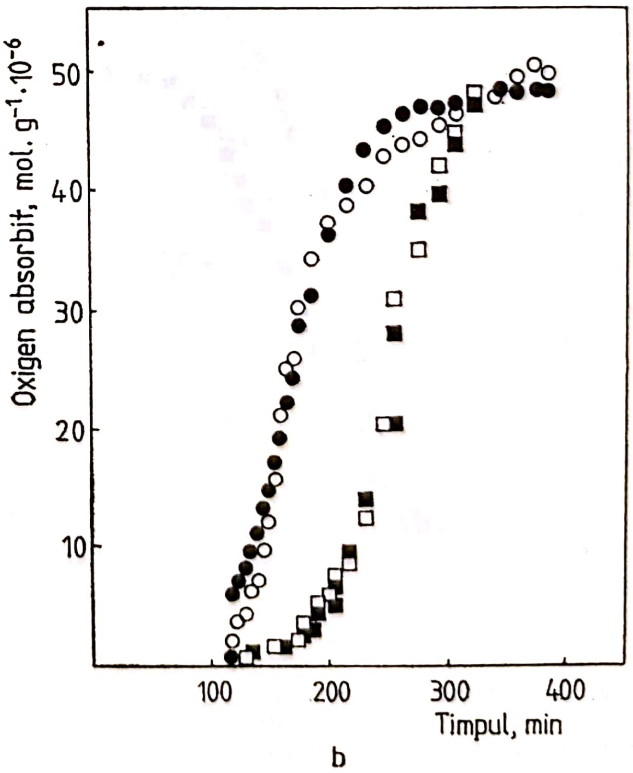
Rezultatele obţinute, concordante cu modelul propus şi cu ipotezele simplificatoare, necesare pentru a simplifica calculele şi a obţine o dependenţă funcţională între cantitatea de oxigen consumată şi timpul de oxidare, sînt în bună concordanţă cu datele experimentale indicînd corectitudinea modelului.

Scanned with OKEN Scanner



a

Fig. 1a. — Cinetica de consum a oxigenului (în moli $O_2/g.10^{-6}$), în funcție de timp pentru polibutadienă inhibată cu Vixid 354.
0,3% Vixid 354, ◊ rezultate experimentale, ♦ date teoretice;
0,6% Vixid 354, ⊞ rezultate experimentale, ■ date teoretice.



b

Fig. 1b. — Cinetica de consum a oxigenului pentru polibutadiena inhibată cu Vixid 354.
0,8% Vixid 354, ◊ rezultate experimentale, ♦ date teoretice;
1,1 % Vixid 354, ⊞ rezultate experimentale, ■ date teoretice.

Scanned with OKEN Scanner

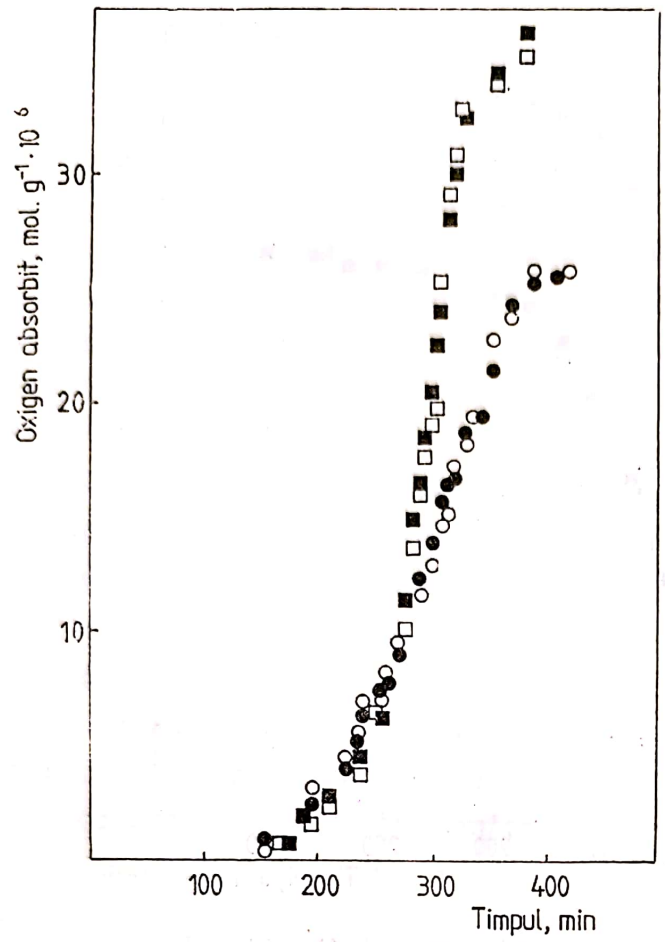
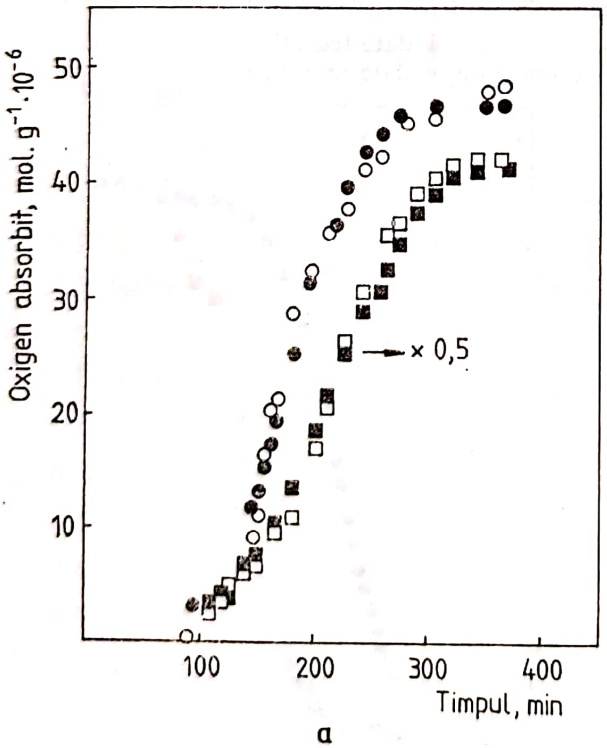
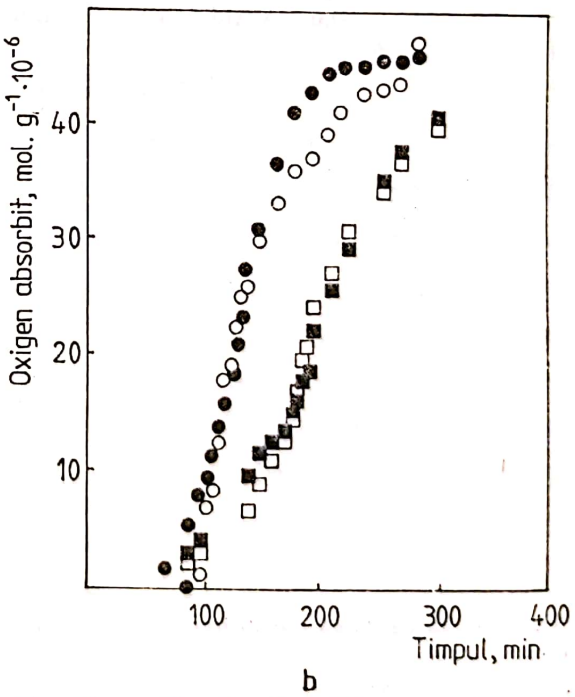


Fig. 2. — Cinetica de consum a oxigenului pentru polibutadiena inhibată cu Vixid 354.
1,3% Vixid 354, ⧲ rezultate experimentale, ⧫ date teoretice;
1,8% Vixid 354, ⧲ rezultate experimentale, ⧫ date teoretice.



a

Fig. 3a. — Cinetica de oxidare a poliizoprenului inhibat cu Vixid 354.
1,2% Vixid 354, ⧲ rezultate experimentale, ⧫ date teoretice;
1,1% Vixid 354, ⧲ rezultate experimentale, ⧫ date teoretice.



b

Fig. 3b. — Cinetica de oxidare a poliizoprenului inhibat cu Vixid 354.
0,6% Vixid 354, ⧲ rezultate experimentale, ⧫ date teoretice;
1,3% Vixid 354, ⧲ rezultate experimentale, ⧫ date teoretice.

Scanned with OKEN Scanner

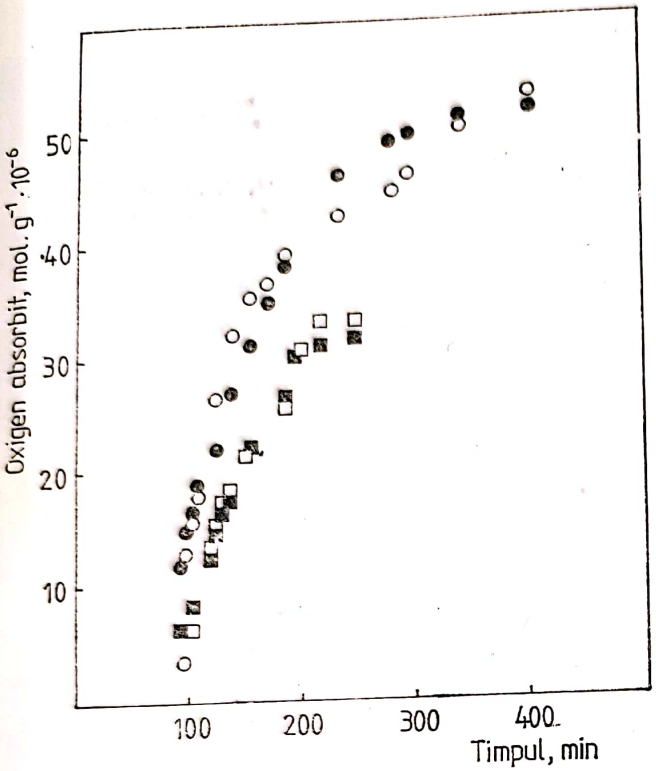


Fig. 4. — Cinetica de consum a oxigenului pentru poliizoprenul inhibat cu Vixid 354.
0,35% Vixid 354, ⊻ rezultate experimentale, ⊻ date teoretice;
0,85% Vixid 354, ⊻ rezultate experimentale, ⊻ date teoretice.

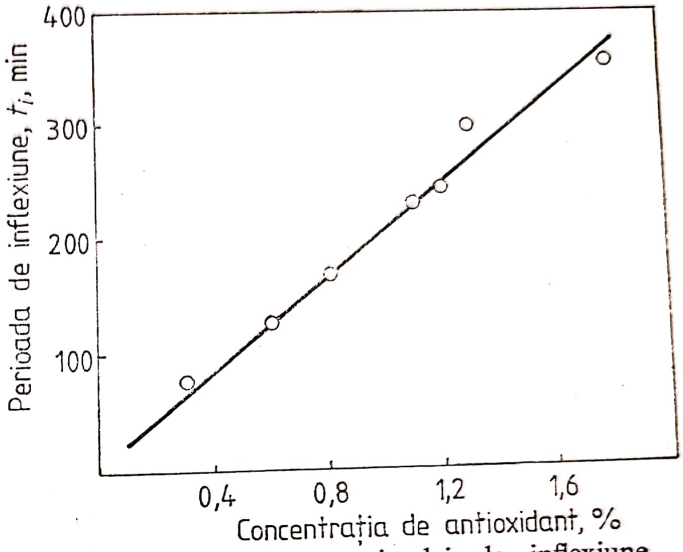


Fig. 5. — Dependența perioadei de inflexiune (calculată teoretic) de concentrația de inhibitor, pentru polibutadiena inhibată cu Vixid 354.

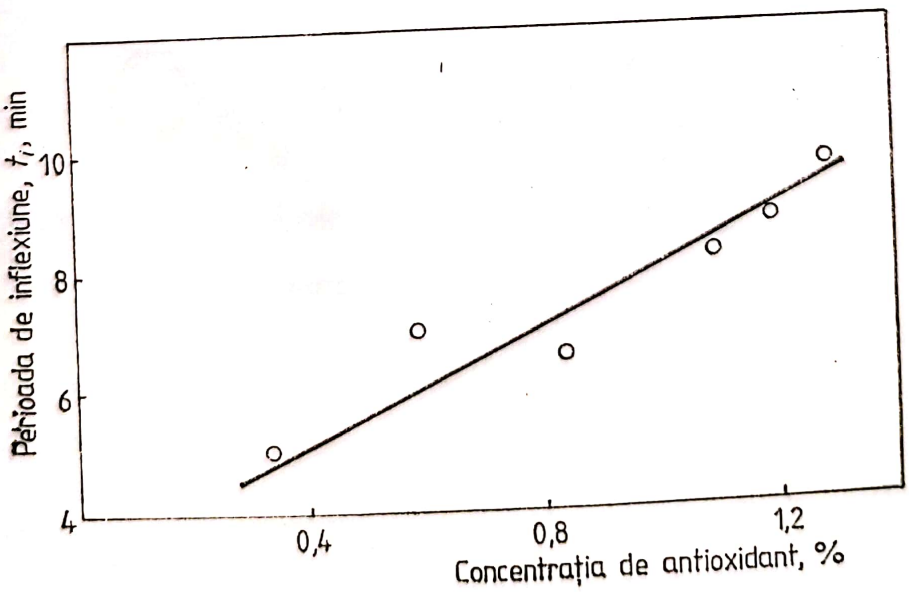


Fig. 6. — Dependența perioadei de inflexiune (calculată teoretic) de concentrația de inhibitor, pentru poliizopren (inhibat cu Vixid 354).

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. E. Ceaușescu, S. Bittman, V. Fieroiu, E. G. Badea, E. Arsenie, E. Buzdugan, M. Chipară, V. Bozgan, în acest volum, p. 469.
2. I. G. Murgulescu, T. Oncescu, E. Segal, „Introducere în chimia fizică", vol. II, 2. „Cinetică chimică și cataliză", Edit. Academiei, București, 1981, p. 259—265 și 556—563.
3. I. Gherasimov, V. Dreving, E. Eremin, A. Kiselev, V. Lebedev, G. Panchenkov, A. Shlygin, „Physical Chemistry", vol. 2, MIR, Moscow, 1974, p. 202—204.
4. M. L. Krasnov, A. I. Kiselyov, G. I. Makarenko, „A book of problems in ordinary differential equation", MIR, Moscow, 1981, p. 27, 42; 59, 60—62, 197—220.
5. N. Piskunov, „Differential and Integral Calculus", vol. II, MIR, Moscow, 1981, p. 15—117.
6. T. Tanlak, A. Ahmad, M. N. Treynig, R. Anthony, „Polymerization of styrene with n-Butyllithium in a batch reactor. A mathematical model", *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 315 (1978).

Scanned with OKEN Scanner

COMPORTAREA POLIBUTADIENEI MODIFICATE LA TERMOOXIDARE *)

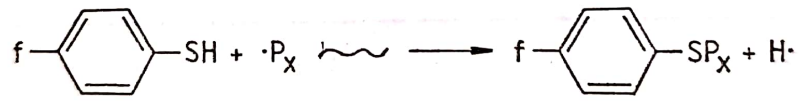
ELENA CEAUȘESCU, VICTORIA FIEROIU,
ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER

S-a studiat modificarea cauciucului polibutadienic în scopul îmbunătățirii rezistenței termooxidative, prin atașarea chimică pe lanț a unor funcții antioxidante de tip aminic. Prin alegerea adecvată a condițiilor de modificare se poate obține fie un cauciuc cu un grad mic de modificare, cu rezistență termooxidativă crescută, fie un cauciuc cu un grad mare de modificare care să constituie un „antioxidant macromolecular", care poate fi folosit ca aditiv în compounduri cu polibutadiena nemodificată.

În acest fel se poate elimina dezavantajul antioxidanților mic moleculari și anume, pierderile fizice datorate volatilității și extractabilității.

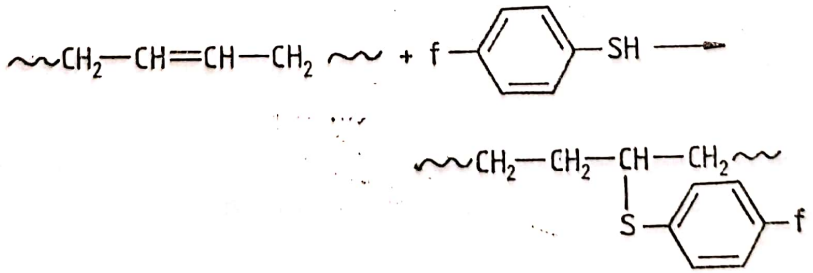
Din varietatea de posibilități de atașare chimică pe catena polimeră a funcțiilor antioxidante s-a optat pentru reacțiile radicalice cu mercaptani substituiți cu grupa antioxidantă dorită. Aceste reacții pot fi de transfer de lanț între radicalii polimerici și mercaptan [1]:

transfer de lanț:



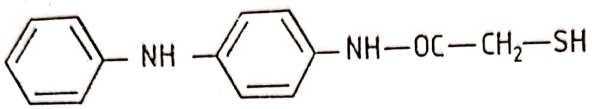
sau de adiție la dubla legătură olefinică din polidienă:

adiție la dubla legătură:

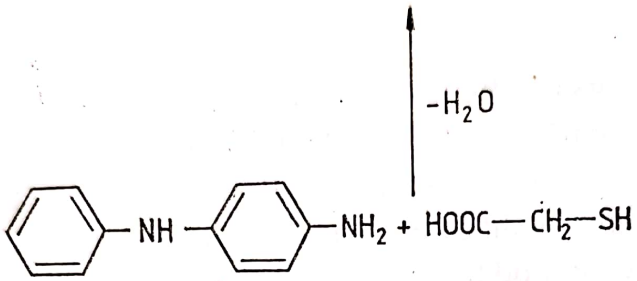


*) Lucrare prezentată la Microsimpozion ICECHIM, București, 28 – 29 ianuarie 1983.

Mercaptanul folosit a fost 4-mercapto-acetamidodifenilamina (MADA). Acest compus s-a obținut în laborator prin reacția de amidare între acidul mercaptoacetic și 4-aminodifenilamină (PAD) [2]. Reacția s-a efectuat în xilen tehnic, la reflux,



4-Mercapto-acetamidodifenilamină (MADA)



în atmosferă de gaz inert, într-o instalație tipică pentru îndepărtarea azeotropă a apei rezultate din reacție. Durata reacției a fost de 10 ore iar randamentul de 65%. Produsul obținut a fost recristalizat din etanol și prezintă proprietățile indicate în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristicile fizico-chimice ale 4-mercapto-acetamidodifenilaminei

Compus	Culoarea	P.t., °C	Sulf, %		Azot, %		Carbon, %		Hidrogen, %	
			calculat	determinat	calculat	determinat	calculat	determinat	calculat	determinat
MADA	albă	132—135	12,4	12,1	10,8	10,7	65,1	65	5,4	5,6

Reacția de modificare a fost efectuată pe *cis*-1,4-polibutadienă stereoregulată în soluție benzenică. Soluția benzenică de concentrație 5% s-a obținut prin dizolvarea polimerului în benzen, deși există posibilitatea efectuării reacției de modificare imediat după stoparea reacției de polimerizare și îndepărtarea monomerului nereacționat [2].

Ca inițiator s-a folosit AIBN. Condițiile de reacție sînt prezentate în tabelul 2.

Rezistența termooxidativă a polimerului modificat a fost evaluată prin perioada de inducție la oxidare în condiții izoterme (130 °C) comparativ cu polimerul nemodificat, nestabilizat și stabilizat în mod convențional cu 1% Topanol OC, și rezultatele sînt prezentate în tabelul 3.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 2

Condiţiile reacţiei de modificare cu 4-mercapto-acetamidodifenilamina

Polimer	MADA p/100 p PB	Condiţii de reacţie		
		AIBN p/100 p PB	Timp, ore	Temperatură, °C
cis-1,4-PB	2,00	0,20	10	70
		0,25	10	70
		0,40	10	70
cis-1,4-PB	4,00	0,20	10	70
		0,25	10	70
		0,40	10	70

Din datele tabelului 3 se observă că polibutadiena modificată are o stabilitate termooxidativă comparabilă cu cea stabilizată cu Santoflex IP, în condiţiile de lucru ale aparatului descris [4] de determinare a perioadei de inducţie la oxidare.

Tabelul 3

Perioada de inducţie la oxidare în condiţii izoterme (τ_{130}) a polimerilor modificaţi şi nemodificaţi

Polimer	τ_{130}°C, min
PB nemodificată, nestabilizată	15
PB stabilizată cu 1% Topanol OC	45
PB modificată	> 720
PB modificată, extrasă	> 720
PB stabilizată cu Santoflex IP	> 720
PB stabilizată cu Santoflex IP, extrasă	20

Superioritatea polimerului modificat se evidenţiază după extracţie cînd acesta practic prezintă aceeaşi stabilitate termooxidativă, în timp ce polibutadiena stabilizată cu Santoflex IP şi-o pierde complet, valoarea perioadei de inducţie la oxidare suprapunîndu-se practic peste valoarea polibutadienei nemodificate şi nestabilizate.

Diferenţa în ceea ce priveşte stabilitatea termooxidativă a polimerului modificat faţă de cel nemodificat au fost puse în evidenţă şi de datele DTA şi DSC. În tabelul 4 sînt prezentate valorile temperaturii de începere a fenomenului termooxidativ.

Avantajul legării chimice a MADA pe polibutadienă a fost pus în evidenţă din experimentul prin care MADA s-a adăugat în mod convenţional, ca aditiv la poli-

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4

Date DTA şi DSC pentru polimeri modificaţi şi nemodificaţi

Polimer	T_i, °C	
	DTA	DSC
PB nemodificată	160	190
PB modificată	220—225	205—220

butadiena nemodificată. Deşi perioada de inducţie la oxidare pentru polibutadiena în care MADA s-a introdus ca aditiv este de acelaşi ordin de mărime cu a polimerului modificat, aceasta după extracţie atinge valoarea polimerului nestabilizat (fig. 1).

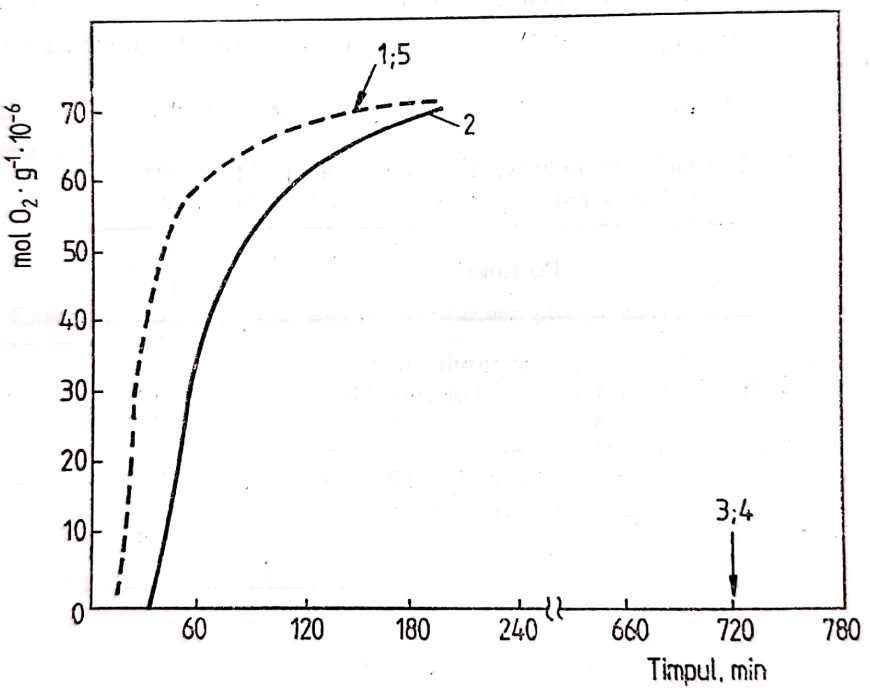


Fig. 1. — Izotermele de absorbţie a oxigenului la 130°C pentru: *1* — PB nestabilizată; *2* — PB stabilizată cu 1% Topanol OC; *3* — PB cu MADA legată chimic; *4* — PB cu MADA aditiv; *5* — PB cu MADA aditiv extrasă.

Acţiunea antioxidantă eficace a MADA se explică prin apartenenţa acesteia la clasa antioxidanţilor de tip aminic cuplată cu o stabilitate termică ridicată, aşa cum se vede din figura 2 unde sînt prezentate curbele termogravimetrice pentru MADA şi pentru alţi 4 antioxidanţi convenţionali, doi din clasa aminică (Santoflex IP şi PAD) şi doi din clasa fenolilor împiedicaţi steric (Topanol OC şi Vixid 354).

Scanned with OKEN Scanner

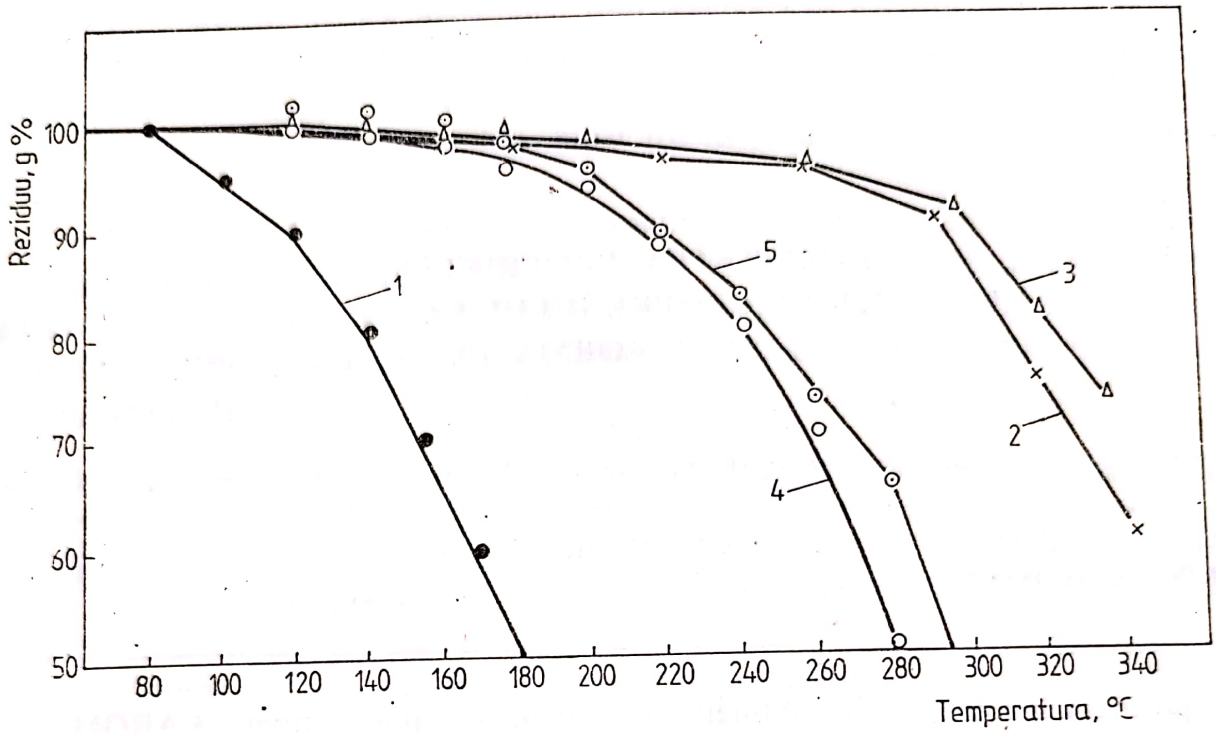


Fig. 2. — Curbe termogravimetrice pentru:
1 — Topanol OC; *2* — Vixid 354; *3* — MADA; *4* — Santoflex IP; *5* — PAD.

În concluzie s-a sintetizat mercaptanul cu grupa antioxidantă (MADA) în vederea obținerii polibutadienei modificate prin legarea chimică pe catena polimeră a acestuia. Datele prezentate indică creșterea stabilității termooxidative a polimerului modificat față de cel nemodificat.

BIBLIOGRAFIE

1. A. H. Weinstein, *Rubb. Chem. Technol.*, **50**, *4*, 641 (1977).
2. A. H. Weinstein, *Rubb. Chem. Technol.*, **50**, *4*, 650 (1977).
3. A. A. Katbab, G. Scott, *Polym. Degrad. Stab*, **3**, 221 (1981).
4. E. Ceaușescu, S. Bittman, E. G. Badea, „Aparat și metodă pentru studiul stabilității polimerilor sub acțiunea oxigenului", A 5-a Conferință Națională de Chimie Fizică, București, septembrie 1976.

Scanned with OKEN Scanner

STABILITATEA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE ALE *cis*-1,4-POLIIZOPRENULUI LA PĂSTRAREA ACESTUIA SUB FORMĂ DE SOLUȚIE DEZACTIVATĂ, ȘI SPĂLATĂ *)

ELENA CEAUȘESCU, PAULA LEBĂDĂ, V. GRUBER,
VIORICA APOSTOL

În procesul tehnologic de obținere a cauciucului poliizoprenic CAROM-2230 după dezactivarea cu metanol a catalizatorului are loc spălarea soluției de polimer, cu apă, de resturi catalitice și stabilizarea soluției spălate, care astfel stabilizată trece într-un vas tampon înaintea desolventării. Pentru stabilizare se folosește un amestec de difenilparafenilendiamină (DPPD) și fenil-β-naftil-amină (Neozon D) care se introduc sub formă de suspensie în apă.

În cazul opririlor accidentale, în instalații există cantități destul de mari de soluție de polimer spălată, stabilizată și nestabilizată.

Este interesant modul în care durata de păstrare a soluției influențează asupra proprietăților fizico-chimie ale polimerului. În realizarea acestui studiu s-au avut în vedere și cercetările apărute în ultima vreme care arată că folosirea pentru stabilizare a amestecului de mai sus nu prezintă avantaje față de folosirea numai a DPPD și că este posibilă chiar o reducere a conținutului acestuia, față de situația în care el este introdus în amestec cu Neozon D [1, 2].

Izoprenul s-a polimerizat în soluție folosind ca solvent toluen (probele 0—8) și izopentan (probele 9—26), în raport volumetric monomer-solvent 1 : 5, cu catalizator TIBA-$TiCl_4$ 1 : 1 (raport molar). După polimerizare soluția s-a dezactivat cu metanol și s-a spălat cu apă. Soluția de polimer astfel obținută a fost păstrată în vase închise în atmosferă de aer deasupra soluției. După păstrare, soluțiile au fost desolventate în apă și uscate la vid la 50°C.

*) Lucrare prezentată la al II-lea Congres Național de Chimie, București, 7—10 septembrie 1981.

Scanned with OKEN Scanner

Conținutul de gel s-a determinat prin dizolvare în condiții statice a polimerului în toluen timp de 72 ore. Pentru gelul nedizolvat s-a determinat indicele de gonflare. Pentru fracția dizolvată s-a determinat viscozitatea inerentă [3].

Conținutul de gel fix s-a determinat tot în toluen conform cu metodologia descrisă [3].

Condițiile de lucru și rezultatele experimentale sînt prezentate în tabelul 1.

Prin polimerizarea izoprenului în toluen se obține un polimer, practic fără gel, sau cu gel puțin și foarte afînat, care se distruge sub propria-i greutate, ceea ce îngreunează determinarea indicelui său de gonflare σ. Masele moleculare exprimate prin

Tabelul 1

Stabilitatea proprietăților fizico-chimice ale poliizoprenului la păstrarea acestuia sub formă de soluție

Proba nr.	Solvent de polimerizare	Stabilizator		Durata de păstrare, ore	Gel total G_t, %	Indice de gonflare gel	η^s_{inh} dl·g^{-1}	Gel fix G_f, %	η^{sb}_{inh} dl·g^{-1}
		DPPD	Neozon D						
0	Toluen	—	—	10	5	f. afînat	2,49	5	2,65
1	,,	—	—	63	5	,,	1,58	urme	1,91
2	,,	—	—	135	10	,,	1,32	urme	1,34
3	,,	—	0,735	63	16	,,	2,34	2	2,48
4	,,	—	0,735	235	10	,,	1,60	2	1,80
5	,,	0,34	—	63	6	,,	2,31	2	2,55
6	,,	0,34	—	135	11	,,	2,05	3	2,43
7	,,	0,24	0,49	63	8	,,	2,22	4	2,60
8	,,	0,24	0,49	135	11	,,	1,86	8	2,17
9	Izopentan	0,2	—	10	39	25	5,04	4	3,95
10	,,	—	—	66	27	26	4,82	4	3,70
11	,,	—	0,75	66	34	29	5,00	8	4,10
12	,,	0,24	0,49	66	34	28	5,01	4	3,93
13	,,	0,35	—	66	33	23	5,11	8	4,10
14	,,	—	—	158	47	20	4,29	20	4,30
15	,,	—	0,67	158	40	20	4,75	12	4,10
16	,,	0,25	0,50	158	30	30	4,89	8	4,00
17	,,	0,31	—	158	28	20	4,74	4	4,10
18	,,	0,24	—	158	33	20	4,50	8	3,85
19	,,	0,14	—	158	40	22	4,42	6	3,91
20	,,	0,04	—	158	38	18	4,43	12	3,86
21	,,	0,25	0,50	24	35	9	4,12	12	4,00
22	,,	0,25	—	24	37	8	4,25	16	4,05
23	,,	0,25	0,50	550	29	8	4,20	10	4,00
24	,,	0,25	—	550	29	10	4,11	10	4,00
25	,,	0,25	0,50	1000	42	12	4,00	19	4,27
26	,,	0,25	—	1000	43	10	3,95	17	4,16

Observații:

1. Proba 0 a fost stabilizată cu Topanol OC—1%.
2. Determinările de gel și viscozitate inerentă s-au făcut în toluen.
3. η^s_{inh} și η^{sb}_{inb} sînt viscozitățile inerente ale fracțiilor sol de la determinarea de gel total, respectiv gel fix.

Scanned with OKEN Scanner

valori ale viscozității inerente în toluen, au valori relativ mici (probele 0—8). Din datele referitoare la seria 0—8 se observă că prin păstrarea soluției toluenice de poliizopren spălate, stabilizate și nestabilizate nu se observă fenomene de reticulare, ci de destrucție. Scăderea masei moleculare este mai accentuată la soluția de polimer nestabilizată față de cea stabilizată. În ceea ce privește soluțiile stabilizate, și în acestea polimerul se degradează la păstrare, cel mai puțin în prezența DPPD. Absența Neozonului D din amestecul de stabilizare nu micșorează efectul stabilizator.

În ceea ce privește stabilitatea caracteristicilor poliizoprenului în condițiile sintezei sale în izopentan, datele prezentate arată că din punct de vedere al caracteristicilor alese, polimerul practic nu-și modifică proprietățile indiferent de starea în care se află soluția de polimer (nestabilizată, stabilizată cu Neozon D, DPPD sau amestecul lor) în intervalul de timp studiat (158 ore). Avînd în vedere că pentru același interval de timp, pentru soluțiile toluenice, s-au putut pune în evidență corelații mai clare între stabilitatea caracteristicilor polimerului și sistemul de stabilizare, rezultă că poliizoprenul în soluții toluenice este mai puțin stabil decît în soluție izopentanică.

Întrucît în intervalul de timp menționat, poliizoprenul în soluție de izopentan, practic, nu-și schimbă caracteristicile, s-au făcut studii și pentru durate de păstrare mult mai mari (probele 21—26). Se observă că prin păstrarea pînă la 1000 de ore a soluției de polimer stabilizate, poliizoprenul nu-și schimbă proprietățile fizico-chimice studiate. Stabilitatea caracteristicilor polimerilor este aceeași indiferent dacă stabilizarea se face cu amestec DPPD + Neozon D sau numai cu DPPD în concentrație egală cu cea din amestec.

Rezultatele studiului efectuat au relevat următoarele:

Stabilitatea caracteristicilor poliizoprenului la păstrarea acestuia sub formă de soluție în toluen este mai mică decît în cazul soluțiilor în izopentan.

Viscozitatea inerentă și conținutul de gel ale poliizoprenului rămîn practic neschimbate la păstrarea soluției nestabilizate pînă la 158 ore și pînă la 1000 ore la păstrarea soluției stabilizate cu DPPD (0,25%) sau amestec DPPD (0,25%) și Neozon D (0,5%).

BIBLIOGRAFIE

1. L. V. Karpova, K. B. Piotrovskii, *Prom. sint. cauch.*, **10**, 10 (1976).
2. L. V. Karpova, Iu. A. Lvov, E. E. Senderskaia, N. N. Terescenko, *Kauchuk i rezina*, *9*, 31 (1976).
3. V. Gruber, V. Apostol, I. Vasile, D. Bălan, „Proprietățile fizico-chimice ale poliizoprenului modificat cu *para*-nitrozodifenilamină (PNDFA)", Al II-lea Congres Național de Chimie, București, septembrie 1981.

Scanned with OKEN Scanner

ASPECTE ALE STABILIZĂRII BLOC-COPOLIMERILOR ELASTOMERI TERMOPLASTICI

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, IRINA CERCHEZ,
P. GHIOCA, GRAȚIELA STĂNESCU, MARIE-LOUISE SECMEREAN,
ALEXANDRA CIUPIȚOIU, RODICA STANCU

Polimerii suferă sub acțiunea diferiților factori fizici sau chimici (lumină, căldură, atmosferă) la care sînt expuși în perioadele de depozitare, prelucrare, sau utilizare sub formă de articole finite, modificări în structura lor chimică și fizică, care se traduc prin înrăutățirea indicatorilor fizico-mecanici și în final scurtarea perioadei de întrebuințare a obiectelor respective. Procesul complex de degradare a polimerilor, care implică scindări ale catenelor polimere, reticulări, formarea unor grupări polare sau cromofore [1], este controlabil prin utilizarea unor sisteme convenabile de protecție împotriva îmbătrînirii.

Investigarea degradării polimerilor hidrocarbonați saturați și nesaturați a făcut progrese remarcabile [1, 2], elaborîndu-se scheme perfecționate de testare a polimerilor din acest punct de vedere [3]. Studiul protecției elastomerilor dienici a permis, spre exemplu, alegerea antioxidanților celor mai adecvați pentru *cis*-1,4-poliizopren [4, 5].

În privința elastomerilor termoplastici butadien-stirenici, compuși macromoleculari cu morfologie compozită, caracterizată prin prezența a două faze, o fază continuă polibutadienică și o fază discretă polistirenică, indicațiile privind rezistența la degradare termooxidativă și protecția lor cu ajutorul antioxidanților sînt relativ reduse în literatura mondială [6—8]. Comportarea la îmbătrînire a acestor bloc-copolimeri, ca și în cazul copolimerilor ABS [9], este determinată de blocul polibutadienic (care constituie faza continuă a acestor elastomeri), deosebit de susceptibil la degradarea termooxidativă datorită nesaturărilor de tip olefinic pe care le conține și permeabilității bune a oxigenului, consecință a valorilor scăzute ale temperaturii de tranziție vitroasă [8]. Mecanismul de degradare, similar cu cel al majorității polimerilor hidrocarbonați, este de tip radicalic înlăn-

Scanned with OKEN Scanner

țuit, autocatalizat de hidroperoxizii formați ca produs majoritar al reacției de oxidare [8, 9].

Pe cale chimică, diminuarea procesului de oxidare a polimerilor se poate realiza în două moduri: întreruperea procesului înlănțuit prin adăugarea antioxidanților întrerupători de lanț (în general de tip fenolic sau aminic); prevenirea formării de radicali liberi prin adăugarea așa-numiților „antioxidanți preventivi" care au capacitatea de a descompune hidroperoxizii formați în urma reacției de oxidare și care conferă acesteia caracter autocatalitic (fosfiți, tioesteri).

Se utilizează în mod frecvent combinații de antioxidanți cu mecanisme diferite de acțiune care, în anumite proporții, au un efect sinergetic.

În alegerea antioxidanților, trebuie avute în vedere o serie de considerente legate de utilizarea ce se dă în final polimerului. Astfel, dacă acesta servește la confecționarea unor articole de culoare deschisă, antioxidantul selecționat trebuie să fie el însuși de culoare deschisă, de preferință alb. Pentru utilizări în scopuri alimentare este foarte importantă alegerea unui antioxidant bine testat din punctul de vedere al toxicității sale. În acest sens se observă, în ultima vreme, o tendință de înlocuire a antioxidanților de tip aminic cu cei de tip fenolic (în cazul antioxidanților întrerupători de lanț) [1].

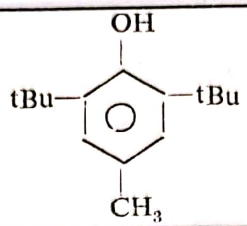
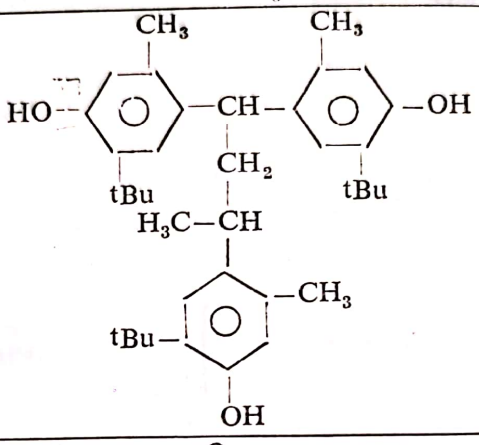
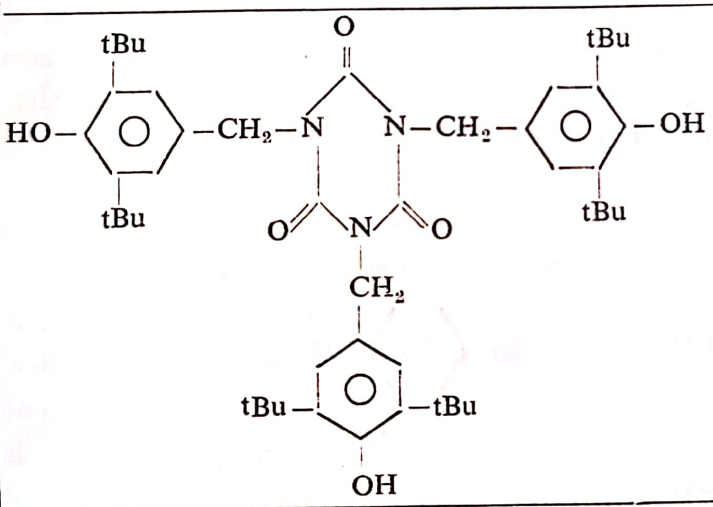
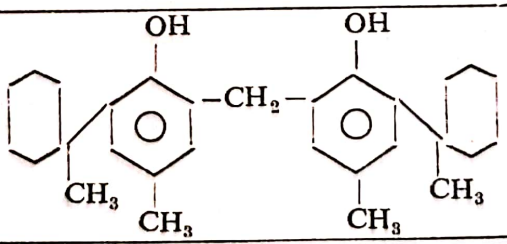
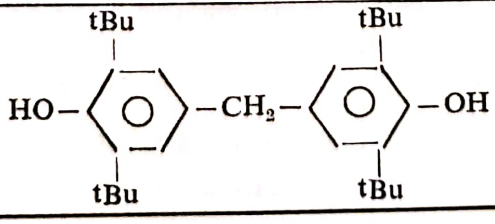
Volatilitatea antioxidantului este un alt indicator de care trebuie ținut cont în selecționarea acestuia. În cazul bloc-copolimerilor butadien-stirenici, a căror tehnologie de fabricație cuprinde o fază de desolventare prin antrenarea solventului cu vapori de apă, urmată dc o fază de uscare a polimerului, pentru evitarea degradării acestuia datorită solicitărilor termice destul de severe la care este supus în acest timp, se impune ca dozarea antioxidantului să se facă direct în soluția de polimer rezultată în urma polimerizării, înaintea operațiilor menționate.

Studiul efectuat a avut drept scop testarea comparativă a unor antioxidanți albi folosiți în mod curent la stabilizarea polimerilor hidrocarbonați cu catena saturată (polietilenă, polipropilenă, polistiren) și nesaturată (polidiene) (tabelul 1). În experimentarea acestor antioxidanți s-a pornit de la premisa similitudinii proceselor de oxidare pe care le suferă polimerii menționați și bloc-copolimerii butadien-stirenici (mecanism radicalic înlănțuit, așa cum s-a arătat mai sus), și a solicitărilor termice la care sînt supuși în timpul pregătirii amestecurilor în vederea prelucrării (procedeele de prelucrare în cazul bloc-copolimerilor butadien-stirenici, datorită caracterului lor termoplastic, fiind identice cu cele ale materialelor plastice: injecție, extrudere, calandrare).

Studiul comparativ al eficienței diferiților antioxidanți s-a realizat în principal prin urmărirea modificărilor proprietăților fizico-mecanice induse în polimer prin supunerea lui la un tratament de îmbătrînire forțată într-o etuvă cu circulație de aer.

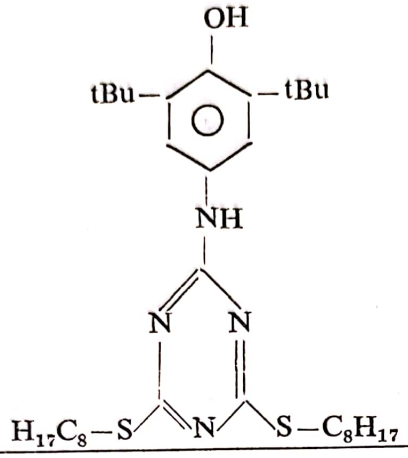
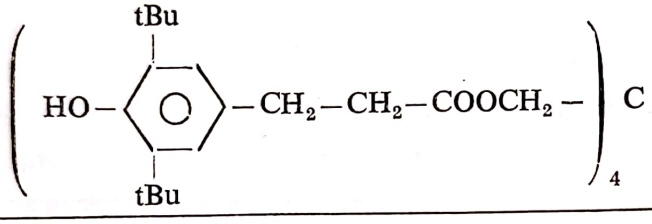
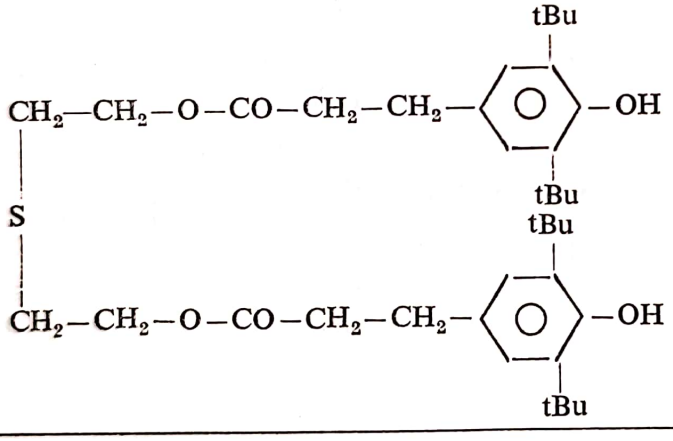
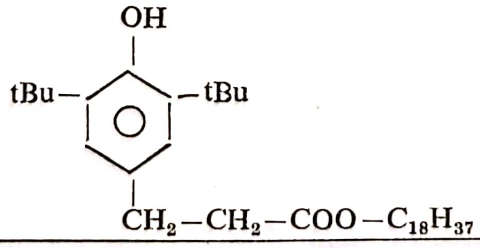
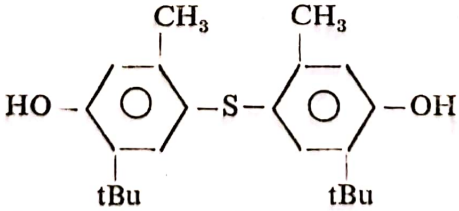
Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1

Denumirea comercială	Formula structurală	Firma producătoare	Masa moleculară, g·mol^{-1}	p.t., °C
1	2	3	4	5
TOPANOL OC		ICI	220	70
TOPANOL CA		ICI	544	minim 183
GOOD-RITE 3114 (VIXID 354)		GOODRICH	783	221
NONOX WSP		ICI	420	120
ANTIOXI-DANT 702		ETHYL	424	154

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1 (continuare)

Denumirea comercială	Formula structurală	Firma producătoare	Masa moleculară, $g \cdot mol^{-1}$	p.t., °C
1	2	3	4	5
IRGANOX 565		CIBA-GEIGY	588	94–99
IRGANOX 1010		CIBA-GEIGY	1176	120
IRGANOX 1035		CIBA-GEIGY	642	
IRGANOX 1076		CIBA-GEIGY	530	50–55
SANTONOX R		MONSANTO	358	161

Scanned with OKEN Scanner

Ca polimer de bază s-a utilizat un bloc-copolimer butadien-stirenic de tip S-B—S sintetizat prin polimerizarea anionică inițiată cu n-butil-litiu, ale cărui proprietăți sînt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2

Proprietățile inițiale ale bloc-copolimerului butadien-stirenic

Masa moleculară medie numerică, $\overline{M}_n$, g·mol^{-1}	124 000
Conținut de stiren	34%
Viscozitate intrinsecă, $[\eta]$, dl·g^{-1}	1,068
Rezistență la rupere, σ_0, MPa	25
Modul la alungire 300%, f_0, MPa	3,2
Alungire la rupere, $\varepsilon_{b,0}$ %	795

Polimerul, obținut sub formă de soluție în toluen de concentrație 20%, a fost stabilizat cu cantități de antioxidant raportate la polimer după cum urmează: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 phr.

Soluțiile respective au fost separate prin turnare centrifugală [10], obținîndu-se pelicule de polimer din care au fost ștanțate epruvete. O parte din acestea a fost caracterizată din punct de vedere fizico-mecanic în stare inițială, obținîndu-se valorile de referință ale indicatorilor fizico-mecanici, cealaltă parte fiind caracterizată în urma supunerii la un tratament diferențiat de îmbătrînire forțată, și anume: 1, 3 și 7 zile, la temperaturi de 70 respectiv 100°C.

În tabelele 3 și 4 sînt prezentate proprietățile fizico-mecanice ale polimerului stabilizat cu proporțiile menționate din antioxidanții luați în studiu, ca rapoarte între valorile obținute pe epruvetele supuse degradării și valorile inițiale (notate cu indicele 0) ale proprietăților fizico-mecanice. În condițiile severe de degradare termooxidativă (100°C), se constată că Topanol CA și Santonox R nu asigură o protecție suficientă, probabil datorită faptului că gruparea fenolică este mai puțin împiedicată steric. În condiții mai puțin severe (o zi la 70°C) Topanol CA asigură totuși stabilitatea polimerului.

Topanol OC și Good-rite 3114 sînt singurii antioxidanți care, la concentrațiile menționate, asigură stabilitatea bloc-copolimerului supus testului de îmbătrînire forțată 7 zile la 70°C și 1 zi la 100°C. Analizînd indicatorii fizico-mecanici prezentați în tabelul 3, se constată că eficiența stabilizatorilor, din punctul de vedere al modificării indicatorilor fizico-mecanici prin degradare termooxidativă, crește în seria: Irganox 1076, Nonox WSP, Antioxidant 702, Irganox 1035, Irganox 1010, Irganox 565, Good-rite. Această ordine este în concordanță cu creșterea numărului de grupări funcționale, cu diversificarea acestora și parțial cu masa moleculară a antioxidanților.

Topanol OC deși asigură stabilitatea o zi la 100°C, după acest interval de timp nu mai protejează polimerul, datorită probabil migrării antioxidantului, consecință

Tabelul 3

Proprietățile fizico-mecanice ale bloc-copolimerului supus la îmbătrînire forțată 100°C raportate la proprietățile inițiale

Antioxidant	Concentrație, phr	Rezistență la tracțiune σ/σ_0			Modulul la alungire 300%, f/f_0			Alungire la rupere, $\varepsilon_b/\varepsilon_{b,0}$		
		1 zi	3 zile	7 zile	1 zi	3 zile	7 zile	1 zi	3 zile	7 zile
Topanol OC	0,2	0,91	0	0	0,77	0	0	1,17	0	0
	0,4	0,93	0	0	0,90	0	0	1,08	0	0
	0,6	0,99	0,43	0	0,89	0,38	0	1,07	1,26	0
	0,8	1,00	0,99	1,01	0,96	0,91	0,85	1,03	1,06	1,13
Topanol CA	0,2	0,13	0	0	0,65	0	0	0,69	0	0
	0,4	0,14	0	0	0,63	0	0	0,63	0	0
	0,6	0,18	0	0	0,63	0	0	0,64	0	0
	0,8	0,26	0	0	0,56	0	0	0,88	0	0
Good-Rite 3114	0,2	0,94	0,66	0,39	0,84	0,59	0,33	1,09	1,16	1,24
	0,4	1,00	0,74	0,59	0,90	0,66	0,50	1,10	1,13	1,26
	0,6	0,99	0,84	0,69	0,91	0,82	0,56	1,08	1,22	1,22
	0,8	1,01	0,89	0,75	0,97	0,79	0,56	1,05	1,13	1,30
Nonox WSP	0,2	0,68	0,70	0,38	0,62	0,60	0,30	1,10	1,16	1,34
	0,4	0,69	0,75	0,50	0,65	0,66	0,37	1,03	1,16	1,36
	0,6	0,80	0,84	0,58	0,75	0,72	0,48	1,01	1,16	1,32
	0,8	0,85	0,90	0,76	0,78	0,78	0,61	1,05	1,19	1,25
Antioxidant 702	0,2	0,80	0,46	0,23	0,65	0,46	0,19	1,14	1,16	1,32
	0,4	0,85	0,59	0,35	0,76	0,28	0,28	1,08	1,06	1,34
	0,6	0,90	0,70	0,54	0,82	0,66	0,42	1,06	1,09	1,32
	0,8	0,97	0,78	0,68	0,88	0,71	0,62	1,03	1,16	1,25
Irganox 565	0,2	0,89	0,55	0,40	0,82	0,49	0,33	1,06	1,13	1,30
	0,4	0,90	0,70	0,66	0,85	0,65	0,53	1,03	1,10	1,30
	0,6	0,92	0,79	0,70	0,86	0,76	0,61	1,06	1,06	1,25
	0,8	0,95	0,88	0,85	0,89	0,90	0,76	1,07	0,98	1,20
Irganox 1010	0,2	0,84	0,59	0,19	0,78	0,48	0,14	1,05	1,33	1,35
	0,4	0,90	0,68	0,27	0,73	0,53	0,26	1,15	1,35	1,13
	0,6	0,96	0,78	0,40	0,85	0,62	0,32	1,05	1,29	1,27
	0,8	1,02	0,89	0,55	0,86	0,68	0,43	1,21	1,27	1,25
Irganox 1035	0,2	0,68	0,56	0,13	0,56	0,43	0,12	1,21	1,35	1,12
	0,4	0,72	0,68	0,28	0,65	0,75	0,26	1,08	1,32	1,16
	0,6	0,78	0,84	0,45	0,76	0,68	0,33	1,03	1,22	1,45
	0,8	0,82	0,89	0,61	0,80	0,81	0,50	1,04	1,10	1,26
Irganox 1076	0,2	0,55	0	0	0,36	0	0	1,42	0	0
	0,4	0,80	0,27	0,10	0,59	0,19	0,12	1,33	1,31	1,41
	0,6	0,91	0,51	0,24	0,71	0,37	0,22	1,29	1,44	1,52
	0,8	0,95	0,67	0,39	0,81	0,51	0,26	1,16	1,34	1,15
Santonox R	0,2	0,22	0	0	0,21	0	0	1,46	0	0
	0,4	0,45	0	0	0,32	0	0	1,38	0	0
	0,6	0,52	0	0	0,40	0	0	1,43	0	0
	0,8	0,63	0	0	0,47	0	0	1,42	0	0

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4

Proprietăţile fizico-mecanice ale bloc-copolimerului supus la îmbătrînire forţată 70°C raportate la proprietăţile iniţiale

Antioxidant	Concentraţie, phr	Rezistenţa la tracţiune, σ/σ_0			Modulul la alungire 300%, f/f_0			Alungirea la rupere, $\varepsilon_b/\varepsilon_{b,0}$		
		1 zi	3 zile	7 zile	1 zi	3 zile	7 zile	1 zi	3 zile	7 zile
Topanol OC	0,2	0,96	0,96	0,98	0,95	1,00	0,94	1,01	0,97	0,97
	0,4	0,98	0,98	1,01	0,98	1,01	1,12	0,98	0,97	0,97
	0,6	0,99	0,95	1,08	0,96	0,96	1,00	1,02	0,99	1,00
	0,8	1,01	0,99	0,94	0,97	0,97	0,87	0,01	0,96	0,91
Topanol CA	0,2	1,03	0,63	0,29	0,83	0,56	0,31	1,02	1,16	0,95
	0,4	0,93	0,77	0,33	0,78	0,67	0,37	1,04	1,12	0,99
	0,6	0,91	0,83	0,39	0,86	0,83	0,38	1,03	1,08	0,93
	0,8	0,91	0,87	0,46	0,87	0,85	0,41	1,01	1,11	1,03
Good-Rite 3114	0,2	1,05	1,02	1,16	0,87	0,87	0,84	1,06	0,99	1,01
	0,4	1,06	1,09	1,12	0,90	0,95	1,03	0,96	0,96	0,97
	0,6	1,08	1,01	1,04	0,97	0,96	1,03	1,00	0,99	0,99
	0,8	1,07	1,08	1,09	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	0,98

a masei moleculare relativ reduse, respectiv a volatilităţii sale mai ridicate. Acest fapt este sprijinit de datele din figura 1 care reprezintă comparativ conţinutul de antioxidant remanent în polimer după separare din soluţie, pentru doi antioxidanţi de tip fenolic, cu mase moleculare diferite — Topanol OC şi Good-rite 3114. Analiza s-a efectuat prin spectrofotometrie UV. După cum era de aşteptat, antioxidantul Good-rite, cu masă moleculară mai mare, respectiv volatilitate mai scăzută, se antrenează mai greu la separare decît Topanol OC, la toate concentraţiile experimentate.

Metodele de evaluare a capacităţii de protecţie a antioxidanţilor prezentate mai sus se referă la măsurarea unor modificări

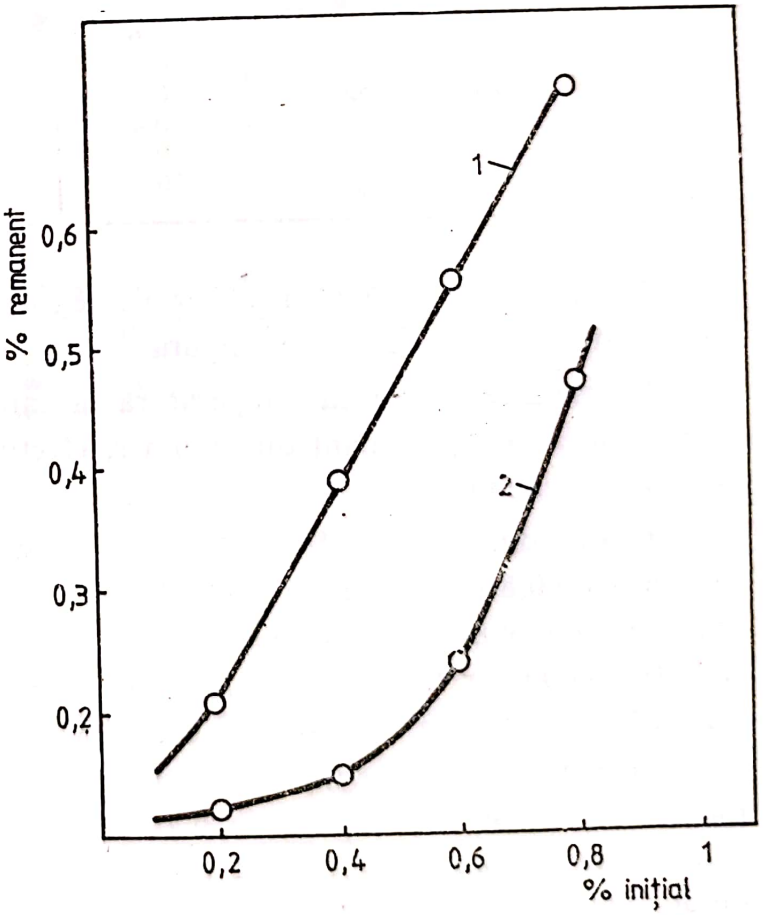


Fig. 1. — Conţinutul remanent de antioxidant în bloc-copolimerul studiat, determinat prin spectrofotometrie UV. *1* — Vixid; *2* — Topanol.

Scanned with OKEN Scanner

produse în material în urma unui proces anterior de degradare la care a fost supus polimerul respectiv.

Pentru completarea rezultatelor s-a utilizat și una din metodele în care controlul procesului de degradare se efectuează simultan cu producerea sa și anume DSC (izoterm și neizoterm). Din tabelul 5 în care se prezintă rezultatele DSC izoterm pentru doi antioxidanți, Topanol OC și Irganox 565, se constată că Irganox 565 asigură la toate concentrațiile studiate, o perioadă mai mare de inducție a oxidării față de Topanol OC, chiar la o temperatură mai ridicată de încălzire (170°C la Irganox 565 față de 150°C la Topanol OC).

Tabelul 5

Eficacitatea antioxidanților prin DSC izoterm

Antioxidant	Concentrație, phr	Temperatura, °C	Perioada de inducție la oxidare, minute
Topanol OC	0,2	150	9
	0,4	150	10
	0,6	150	14
	0,8	150	16
Irganox 565	0,2	170	10
	0,4	170	37
	0,6	170	40
	0,8	170	46

Măsurătorile de DSC neizoterm înregistrate la o viteză de încălzire de 10°C/minut sînt prezentate în figura 2.

Se remarcă faptul că temperatura la care apare procesul de oxidare crește cu proporția de antioxidant din polimer, efectul de protecție al Irganox 565 fiind cel mai pronunțat.

Cîteva din probele de bloc-copolimer stabilizate cu diferiți antioxidanți în proporție de 0,8 phr și supuse la îmbătrînire forțată timp de 7 zile la 70°C, au fost analizate din punct de vedere structural prin spectrometrie IR în domeniul spectral 700—4000 cm^{-1}. Probele au fost analizate ca filme depuse pe ferestre de NaCl din soluții în toluen. S-a pus în evidență astfel prezența unor benzi aparținînd unor grupări ce conțin oxigen: carbonilice ($\nu = 1740\ cm^{-1}$), eterice ($\nu = 1100\ cm^{-1}$), esterice ($\nu = 1740\ cm^{-1}$), precum și ramificări ($\nu = 1380\ cm^{-1}$). Cu excepția antioxidantului Irganox 565 care a asigurat o protecție practic totală în condițiile de degradare la care a fost supus polimerul (nu s-au decelat grupări conținînd oxigen), în cazul tuturor celorlalți antioxidanți analizați s-au depistat grupări carbonilice. În tabelul 6 sînt prezentate rezultatele măsurătorilor IR sub formă de ra-

Scanned with OKEN Scanner

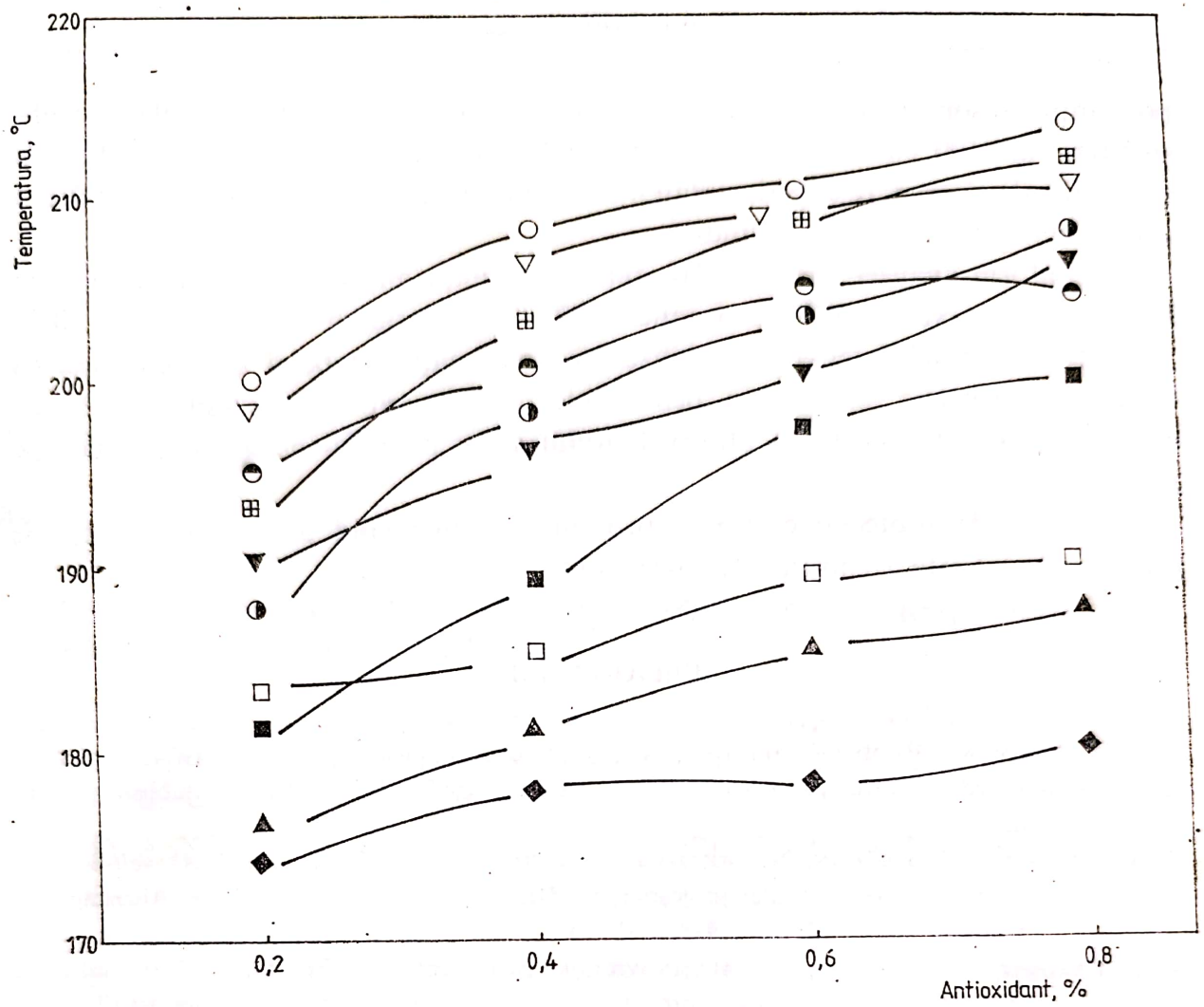


Fig. 2. — Eficacitatea antioxidanților prin DSC neizoterm.
◆ — Topanol CA; ▲ — Topanol OC; ■ — Irganox 1076; □ — Good-Rite; ◑ — Irganox 1010; ▼ — Irganox 1035; ⊞ — Antioxidant 702; ◓ — Santonox — R; ▽ — Nonox WSP; ○ — Irganox 565.

Tabelul 6

Eficacitatea antioxidanților prin spectrometrie IR *)

Antioxidant	Concentrație, phr	Raport absorbanțe A 1740 cm^{-1} (C = O)/ A 1600 cm^{-1}(C_6H_5)
Irganox 565	0,6	0
Irganox 1035	0,6	1,14
Irganox 1076	0,6	0,56
Nonox WSP	0,6	0,43
Bisoxol	0,6	0,59
Antioxidant 702	0,6	0,62

*) Probe supuse la îmbătrînire forțată 7 zile la 70°C.

Scanned with OKEN Scanner

port între absorbanțele la 1740 cm^{-1} caracteristice grupărilor carbonilice și absorbanța la 1600 cm^{-1} caracteristică nucleului aromatic (care nu se modifică în condițiile de degradare experimentate). Acest raport poate fi considerat o măsură a eficacității antioxidantului studiat.

Conform analizei spectrale IR, seria eficacității antioxidanților studiați este: Irganox 565 > Nonox WSP > Irganox 1076 > Antioxidant 702 > Irganox 1035.

În urma testării seriei de stabilizatori menționați în tabelul 2, se constată că efectul de protecție al acestora pentru bloc-copolimerii butadien-stirenici liniari crește cu masa moleculară a antioxidantului și cu numărul de grupe fenolice pe moleculă.

Efectul de protecție este mai pronunțat atunci cînd antioxidantul conține grupe active mixte (fenolice, aminice, sulf).

BIBLIOGRAFIE

1. J. A. Brydson, ,,Rubber Chemistry", Applied Science Publishers, London, 1978.
2. N. Grassie, ed., ,,Developments in Polymer Degradation"-l, Applied Science Publishers, London, 1977.
3. V. Dobrescu, G. Drăgan, N. Goldenberg-Șerban, *Chemie Kunststoffie Aktuell*-Sondernummer, 10, Donauländergespräch ,,Die natürliche und künstliche Alterung von Kunststoffen", 32, 59 (1978).
4. E. Ceaușescu, V. Fieroiu, B. Calmanovici, E. Simionescu, L. Fenici, în: E. Ceaușescu, ,,Cercetări în domeniul sintezei și caracterizării compușilor macromoleculari", Edit. Academiei și ICECHIM, București, 1974, p. 133.
5. E. Ceaușescu, V. Fieroiu, B. Calmanovici, E. Simionescu, ibid., p. 147.
6. B. T. Ashworth, T. Sweeney, Austral. Plast. Rubber, nov. 1979.
7. Phillips Petroleum Co., ,,Solprene Elastomers in Mechanical Rubber Goods", 1981 (prospect).
8. F. Mistrali, A. Proni, în: ,,Developments in Polymer Technology", 3, Applied Science Publishers, Ed. A. Whelan, K. S. Lee, 1982.
9. S. W. Beaven, D. Phillips, *Eur. Polym. J.*, **10**, 593 (1974).
10. E. Ceaușescu, S. Bittman, R. Bordeianu, P. Ghioca, în: E. Ceaușescu, ,,Noi cercetări în domeniul compușilor macromoleculari", Edit. Academiei 1981, p. 448.

BIBLIOTECA JUDEȚEANĂ

CONTENTS

Chapter I

POLYMERS SYNTHESIZED BY SOLUTION PROCESSES WITH COMPLEX CATALYSTS

ELENA CEAUȘESCU, M. DIMONIE, ANNELIESE CORNILESCU, M. CHIPARĂ, M. GHEORGHIU, ELENA NICOLESCU, MARIA POPESCU, S. COCA, C. BELLOIU, C. OPRESCU, GH. HUBCĂ, V. DRĂGUȚAN

New aspects of the ring-opening polymerization of cycloolefins . . 15

ELENA CEAUȘESCU, VICTORIA FIEROIU, EUGENIA SIMIONESCU, ELENA GRUBER, CORNELIA PIROJOC, ANTOANETA ANTON, C. ION, H. MICU

Progress in the manufacture and quality improvement of *cis*-1,4-polybutadiene 43

ELENA CEAUȘESCU, M. CORCIOVEI, T. SÂRBU, GH. DOMNIȘTEANU, FLOAREA TARAN, SALOMIA BARAC

Polymerization of C_5 unsaturated hydrocarbons with complexes of aluminum trichloride 52

Chapter II

POLYMERS SYNTHESIZED BY SOLUTION PROCESSES WITH LITHIUM-BASED CATALYSTS

ELENA CEAUȘESCU, R. BORDEIANU, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU, E. BUZDUGAN

Polymers and copolymers by anionic polymerization 67

ELENA CEAUȘESCU, D. POPA, R. BORDEIANU, DOINA ANGHEL, P. GHIOCA, EMILIA SIMIONESCU, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU

High-styrene butadiene-styrene copolymers by anionic polymerization 81

Scanned with OKEN Scanner

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, P. GHIOCA, V. ILIE
Some aspects of initiation and molecular weight distribution in the anionic polymerization of styrene 95

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU
A kinetic scheme for styrene initiation with n-butyllithium 113

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN, M. CHIPARĂ, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU
Mathematical modeling of styrene polymerization by anionic mechanism 118

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, RODICA STANCU, CONSTANŢA TEODORESCU
A method for determining the concentration of n-butyllithium solutions in hydrocarbons 123

Chapter III

POLYMERS SYNTHESIZED BY POLYCONDENSATION

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG
Polyesters for polyurethanes. Linear polyesters with preset characteristics. I 137

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG
Polyesters for polyurethanes. Linear polyesters with preset characteristics. II 143

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG, LUCIA FIERĂSCU
Some aspects of modeling the properties of polyesters for polyurethanes 151

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, M. PÎRLOG, ANA-MARIA HINTZ, LUCIA FIERĂSCU, N. LUCACIU, MARIA PĂTRU, LINA CORNEA
Use of dipropoxilated bisphenol-A in polyester-based rigid polyurethane foams 166

Chapter IV

MODIFIED POLYMERS

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER
Polyisoprene modification — a route towards improving compound properties 177

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, O. FRANGU
Investigation of polyisoprene modification with *p*-nitrosodiphenylamine by a planned experimenting technique 184

Scanned with OKEN Scanner

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, VIORICA APOSTOL
Effect of *p*-nitroso-diphenylamine on physical-chemical properties of modified *cis*-1,4-polyisoprene 192

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, DOINA ISBĂŞESCU, GRAŢIELA STĂNESCU, F. CHIRALEU
Spectroscopical investigations of the chemical modification of polyisoprene with *p*-nitroso-diphenylamine 198

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, DOINA ISBĂŞESCU
EPR and UV spectroscopical studies on polyisoprene modification with *p*-nitroso-diphenylamine 207

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER
Mechanism of polyisoprene modification with *p*-nitroso-diphenylamine 214

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, C. DRĂGUŞ, CAMELIA VARTOLOMEU, V. GRUBER
Characterization of rubber compounds based on *cis*-1,4-polyisoprene modified with nitroso derivatives 225

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, C. DRĂGUŞ, CAMELIA VARTOLOMEU, ELENA GABRIELA BADEA
On the possibilities offered by polyisoprene modification with *p*-nitroso-diphenylamine for increased substitution of natural rubber in tire compounds 230

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, V. GRUBER, C. DRĂGUŞ, CAMELIA VARTOLOMEU, PAULA LEBĂDĂ, VIORICA APOSTOL
Reinforcing effect in compounds based on rubbers modified with nitroso derivatives 235

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU, ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER, ALEXANDRA CIUPIŢOIU, VIORICA APOSTOL
Diene rubber modification with thiol derivatives 244

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU
Polybutadiene modification. Reactions of halogen-containing polybutadienes with organolithium compounds 257

Chapter V

STRUCTURE-PROPERTY RELATIONSHIPS

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU, IRINA CERCHEZ
Dilute block copolymer systems. Properties of oil-extended butadiene-styrene block copolymers 273

Scanned with OKEN Scanner

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU
Dilute block copolymer systems. Tensile modulus of oil-extended butadiene-styrene block copolymers at large strains 299

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, RODICA STANCU, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN
Dilute block copolymer systems. Hardness of oil-extended butadiene-styrene block copolymers 328

ELENA CEAUŞESCU, VIORICA DOBRESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU
Rheological aspects of oil-extended block copolymers 338

ELENA CEAUŞESCU, VIORICA DOBRESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ
Dilute block copolymer systems. Effect of butadiene-styrene diblock copolymers on properties of butadiene-styrene S—B—S triblock copolymers 345

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU, E. BUZDUGAN
Dilute block copolymer systems. Combined effect of oil and diblock copolymers on properties of thermoplastic elastomers 372

ELENA CEAUŞESCU, D. POPA, DOINA ANGHEL, R. BORDEIANU, EMILIA SIMIONESCU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU, E. BUZDUGAN
Dilute block copolymer systems. Effect of high-styrene diblock copolymers 377

ELENA CEAUŞESCU, D. POPA, EMILIA SIMIONESCU, R. BORDEIANU, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, E. BUZDUGAN, RODICA STANCU
Dilute block copolymer systems. Effect of reclaimed rubber on properties of thermoplastic elastomers 382

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, E. BUZDUGAN, P. GHIOCA, IRINA CERCHEZ, RODICA STANCU
Dilute block copolymer systems. Aspects of large-strain behavior . . 387

ELENA CEAUŞESCU, D. POPA, R. BORDEIANU, EMILIA SIMIONESCU, RODICA STANCU, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, GEORGETA BENESCU
Dilute block copolymer systems. Oil-extended blends of star block copolymers 398

ELENA CEAUŞESCU, C. RADOVICI, ANNELIESE CORNILESCU, ELENA NICOLESCU, MARIA POPESCU, S. COCA, R. GROSESCU, ALICE VASILESCU
X-Ray investigation of *trans*-polypentenamer crystallization kinetics . . 405

ELENA CEAUŞESCU, N. TUDORACHE, MARIA MĂRGINEANU, F.BĂRBUCEANU, T. BĂLAN
Effect of oil and carbon black on properties of ethylene-propylene-diene terpolymers 412

Scanned with OKEN Scanner

ELENA CEAUŞESCU, ISABELA FLORESCU, CONSTANŢA SDRULA, ANA-MARIA HINTZ, M. PÎRLOG, LUCIA FIERĂSCU, N. LUCACIU, E. BORBELY
Structure-property correlations in polyester-based PUR-PIR foams . . 420

ELENA CEAUŞESCU, CONSTANŢA SDRULA, M. PÎRLOG, ANA-MARIA HINTZ, LUCIA FIERĂSCU, M. FARCAŞ, CAROLINA COŞERIU
Polyester plasticizers for polyvinyl chloride 429

ELENA CEAUŞESCU, VIORICA APOSTOL, R. MUNTEANU, PAULA LEBĂDĂ
On the significance of the polydispersity index and molecular weight distribution in the characterization of some elastomers 434

ELENA CEAUŞESCU, PAULA LEBĂDĂ, VIORICA APOSTOL, R. MUNTEANU, P. FILIP
Advances in ultracentrifuge sedimentation data processing 441

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, VASILICA SOROIU, NEAGA RĂDUŢ, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, RODICA STANCU
Compounds of bitumen with butadiene-styrene thermoplastic rubbers . 452

Chapter VI

POLYMER STABILIZATION

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, ELENA GABRIELA BADEA, E. BUZDUGAN, V. GRUBER, ALEXANDRA CIUPIŢOIU, VIORICA BOZGAN
Thermooxidative stability of polyisoprene rubber modified with nitroso derivatives 463

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU, ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER, E. BUZDUGAN, M. CHIPARĂ, VIORICA BOZGAN
Aspects of diene rubber stabilization 469

ELENA CEAUŞESCU, SILVIA BITTMAN, VICTORIA FIEROIU, ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER, E. BUZDUGAN, M. CHIPARĂ
Kinetic modeling of isothermal oxidation of polybutadiene and polyisoprene stabilized with Vixid 354 antioxidant 477

ELENA CEAUŞESCU, VICTORIA FIEROIU, ELENA GABRIELA BADEA, ELENA GRUBER
Thermooxidative behavior of modified polybutadiene 491

ELENA CEAUŞESCU, PAULA LEBĂDĂ, V. GRUBER, VIORICA APOSTOL
Stability of physical-mechanical properties of polyisoprene upon storage as deactivated and washed solutions 496

ELENA CEAUŞESCU, R. BORDEIANU, IRINA CERCHEZ, P. GHIOCA, GRAŢIELA STĂNESCU, MARIE-LOUISE SECMEREAN, ALEXANDRA CIUPIŢOIU, RODICA STANCU
Aspects of thermoplastic elastomer stabilization 499

Scanned with OKEN Scanner

Bun de tipar: 28.XII.1983. Format: 16/70×100
Coli de tipar: 32,5. C.Z. pentru biblioteci mari și mici { *678* / *541.64*

c. 340 — I. P. Informația
Str. Brezoianu nr. 23—25,
București

Scanned with OKEN Scanner